

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А. П. ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИГХ СО РАН)

На правах рукописи

Ощепкова Анастасия Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО
СОСТАВА ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ**

Специальность

25.00.09 Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
к. г.-м.н. Бычинский В.А.

Иркутск 2018 г.

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ.....	10
1.1 Особенности строения и развития впадин Байкальского рифта.....	12
1.2 Литологические особенности донных отложений оз. Байкал.....	19
1.2.1 Отложения Академического хребта.....	20
1.2.2 Отложения Селенгино-Бугульдейской перемычки.....	23
1.2.3 Отложения Баргузинской долины.....	24
1.3 Геологические и литологические особенности отложений бассейна и котловины озера Баунт.....	26
1.4 Геологическое строение и история развития оз. Хубсугул.....	27
1.5 Литологические особенности донных осадков оз. Хубсугул.....	32
1.6 Гидрохимическая характеристика Байкальской рифтовой зоны.....	33
2. ОСОБЕННОСТИ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР КАК ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ЗАПИСИ КЛИМАТА РЕГИОНА.....	38
2.1 История изучения донных осадков озер Байкал и Хубсугул.....	38
2.2 Климатические условия в Байкал-Хубсугульском регионе в позднем кайнозое.....	39
2.3 Индикаторы климата в осадках: биогенные и абиогенные.....	48
2.4 Методы изучения минерального состава осадков.....	53
2.5 Минералогия донных отложений озер БРЗ.....	56
2.6 Структурные особенности глинистых минералов как индикаторов изменения природной среды.....	58
3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ.....	68
3.1 Расчет минерального состава симплекс-методом.....	70
3.2 Особенности применения метода термодинамического моделирования при решении задачи расчета минерального состава.....	76
3.3 Определение стехиометрических формул и термодинамических свойств глинистых минералов байкальских осадков.....	83
3.4 Корректировка количества воды в модели.....	86
4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ В ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЯХ.....	89
4.1 Коэффициент обломочности.....	89
4.2 Результаты моделирования минерального состава осадков методом минимизации свободной энергии.....	91
4.2.1 Академический хребет, Байкал.....	91
4.2.2 Селенгино-Бугульдейская перемычка, Байкал.....	95
4.2.3 Баргузинская впадина.....	98
4.2.4 Озеро Баунт.....	99
4.2.5 Озеро Хубсугул.....	101
4.3 Использование минерального состава осадков в палеоклиматических реконструкциях.....	103
4.3.1 Миоцен.....	103
4.3.2 Плиоцен.....	104
4.3.3 Поздний плейстоцен и голоцен.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: приоритетным направлением современных исследований в науках о Земле является мультидисциплинарное изучение осадочных летописей позднего кайнозоя в целях реконструкции региональных изменений климата и природной среды, а также корреляция геологических, биотических и климатических событий. Озерные осадки хранят высокоразрешающую запись геологических и климатических событий, происходивших на континенте.

Для Байкальского региона накоплен большой объем геологической информации, необходимый для расшифровки изменений климата внутриконтинентальной части Азии в кайнозое. Исследования проводились в рамках программ «Байкал-бурение» и «Хубсугул-бурение». Основной акцент в этих исследованиях был сделан на расшифровку геологических, биологических и климатических сигналов, записанных в донных осадках Байкала и Хубсугула. В работах [Безрукова, Летунова, 2001, Карабанов и др., 2000, Коллектив, 2000, 2001; Кострова и др. 2006, и др.] основное внимание уделялось изучению изменчивости биологической составляющей осадка. Условия выветривания, существовавшие в водосборном бассейне, также отражаются в составе и соотношении минералов в осадке. Однако, если биогенные индикаторы изменения климата и общий химический состав получить относительно просто, минералогические исследования многометровых осадочных разрезов – дорогостоящий и занимающий много времени процесс. К настоящему моменту рентгенофазовым анализом, характеризующим минералогию, исследовано ограниченное количество проб [Кузьмин и др., 2000, Solotchina et al., 2002, Солотчина, 2009].

Рассчитывать минеральный состав на основании данных химического анализа в короткие сроки и с малыми затратами призваны математические методы анализа. В Институте геохимии СО РАН на основе программного комплекса (ПК) «Селектор» была создана универсальная физико-химическая модель донных осадков, сформированных в котловинах Байкальской рифтовой зоны. Такой смоделированный минеральный состав является основой для поиска и

расшифровки сигналов, свидетельствующих об изменении климата в прошлом. Универсальная физико-химическая модель легла в основу разработанного нами нового подхода к изучению абиогенной части осадочных отложений, что позволит дополнить, уточнить и детализировать имеющиеся знания о взаимосвязи минерального состава и изменения климатических условий в Центрально-Азиатском регионе.

Результаты изучения донных отложений озер Байкальской рифтовой зоны, полученные предыдущими исследователями, показали, что осадки представляют собой уникальный и высокоперспективный природный архив минералогических и геохимических данных для высокоразрешающих реконструкций природной среды региона. Разработанные в настоящем исследовании методы вносят важный вклад в понимание динамики изменения природных условий в водосборном бассейне изучаемых озер.

Цель исследования: разработать универсальный способ расчета минерального состава различных типов донных осадков (бескарбонатных биогенно-терригенных илов, карбонатных глин и илов) на основании данных о химическом составе отложений. Затем, используя полученные результаты, провести палеоклиматические реконструкции, и определить возможный источник сноса осадочного вещества.

Основные задачи:

- 1) Обобщить имеющиеся результаты изучения геолого-геохимических характеристик объектов исследования.
- 2) Уточнить факторы, определяющие химический и минеральный состав донных осадков и выявить основные структурно-геологические и географические закономерности осадконакопления для использования их как независимых параметров в физико-химической модели.
- 3) Рассчитать минеральный состав донных отложений с помощью минимизации свободной энергии.
- 4) Выявить палеоклиматические индикаторы в рассчитанном минеральном составе осадков.

5) Сопоставить полученные в настоящем исследовании реконструкции изменения климата и природной среды на основе рассчитанного минерального состава с существующими региональными и глобальными моделями природно-климатических вариаций.

Научная новизна. Разработан алгоритм экспрессного расчета минерального состава, позволяющий выявить палеоклиматические сигналы в осадочном разрезе без трудоемких минералогических исследований. Разработка способа расчета минерального состава осадков по химическому, с учетом корректировки количества воды (H_2O), включаемой в модель, повысила точность расчетов. Такой подход может использоваться для исследования любых осадочных разрезов как субаквального, так и субаэрального генезиса, поскольку для определения минерального состава необходимы только данные по химическому составу осадка, а адаптация модели для определенного типа пород занимает намного меньше времени, чем детальное минералогическое исследование.

Разработан и предложен новый индекс изменения природной среды - коэффициент обломочности, усредняющий вариации содержания глинистых минералов, снижающий погрешности расчетов и повышающий корректность использования данных моделирования для палеоклиматических построений.

Фактический материал. Работа выполнена на основе результатов химического, диатомового и палинологического анализов, выполненных в аналитических лабораториях Института геохимии СО РАН, обобщенных в работах коллективов авторов проекта Байкал-бурение, Хубсугул-бурение и предоставленных автору научным руководителем этих проектов академиком РАН Кузьминым М.И. Часть результатов химических анализов была предоставлена Ивановым Е.В. Все использованные в настоящей работе результаты литологического, диатомового и палеомагнитных анализов опубликованы [Коллектив..., 1998, 2000, 2001; Глобальные и региональные., 2008, Кузьмин и др., 2000, Кузьмин и др., 2014, Novsgol Drilling Project Members, 2009, Коллектив, 2007, и др.]. Донные отложения озера Баунт получены в результате

совместных полевых работ сотрудников Института геохимии СО РАН и Института земной коры СО РАН. Автор благодарен научному руководителю экспедиционных исследований в котловине оз. Баунт, д.г.н., гл. н.с. ИГХ СО РАН Безруковой Е.В. за предоставление материалов изучения донных отложений оз. Баунт. Моделирование осадков Баргузинской долины выполнено по данным, представленными к.г.-м.н., ст. н. с. Института земной коры СО РАН Чувашовой И.С.

Личный вклад соискателя:

1. На основании фактического материала, собранного предыдущими исследователями [Коллектив..., 1995, 1998, 2000, 2001], автором проведен анализ, обобщение аналитической информации.

2. С помощью симплекс-метода экспрессно определено соотношение минеральных фаз в осадке и сделаны предварительные выводы о смене теплых и холодных периодов.

3. Разработана модель расчета минерального состава донных осадков на ПК «Селектор». Модифицирована существующая модель твердых растворов для глинистых минералов.

4. Разработано специальное дополнение к программе «Селектор», автоматически вычисляющее стехиометрические формулы и термодинамические параметры моделируемых глинистых минералов.

5. Проведено моделирование минерального состава донных осадков озер Байкал, Хубсугул, Баунт.

6. Разработан и применен новый критерий для оценки условий выветривания в водосборном бассейне – коэффициент обломочности. Коэффициент обломочности (КО) является отношением суммы минералов-индикаторов холодного климата (мусковита и хлорита) к сумме минералов-индикаторов теплого климата (иллита и иллит-смектита) [Ощепкова и др., 2015].

7. Изменения КО и минерального состава донных отложений сопоставлены с возрастными моделями отложений изученных озер и известными региональными и глобальными климатическими событиями.

8. Подтверждено соответствие основных событий в геологической и климатической истории региона их глобальным аналогам.

Практическая значимость. Исследования ассоциаций глинистых минералов в осадочных летописях составляет важную часть комплексного подхода к реконструкциям прошлых изменений климата в водосборных бассейнах озер. Этот подход может быть успешно использован для осадочных разрезов любых континентальных водоемов средних и высоких широт, а также для других типов осадочных разрезов. Его применение наиболее перспективно в тех случаях, когда изучаются глубокие, например, нефтеразведочные, скважины и требуется определить источник сноса осадочного вещества.

Реконструкции закономерностей, особенностей и ритмичности природных обстановок прошлого являются единственным источником сведений о долгосрочных тенденциях развития ландшафтов и климата и, таким образом, служат для прогнозирования их изменений в будущем. Изучение внутриконтинентальных областей ярко показывает пространственную дифференциацию эко- и геосистем во времени и неоднородность их отклика на глобальные климатические сигналы. Это следует учитывать в сценариях будущих природных изменений, играющих значительную роль в разработке глобальных политических и экономических стратегий.

Защищаемые положения:

1. Химические особенности ассоциаций слоистых силикатов, накопленных в донных отложениях, позволяют определить преобладающие условия выветривания в водосборном бассейне, поскольку их состав существенно изменяется в теплые и холодные климатические эпизоды.

2. Разработанная физико-химическая модель донных отложений позволяет на основе общего химического состава рассчитывать сводные стехиометрические формулы полевых шпатов, хлоритов и иллит-смектитов и их термодинамические свойства.

3. Коэффициент обломочности - частное от суммы обломочных минералов (мусковит, хлорит, индикаторов холодного климата) к сумме аутигенных

глинистых минералов (иллит и смектит, показателей теплого климата) является чувствительным индикатором вариаций природной среды.

Апробация работы, публикации. По теме диссертации опубликована 31 работа. Из них 5 – статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Полученные результаты представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: (1) XIV международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, апрель 2014 г.; (2) VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов). Новосибирск. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ноябрь 2014 г.; (3) XIX международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, апрель 2015 г.; (4) Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» - 2015, посвященная 120-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова, Иркутск, Институт геохимии СО РАН, сентябрь 2015 г.; (5) Чтения В.И. Вернадского. - Иркутск, Институт геохимии СО РАН, апрель 2016 г.; (6) Восьмая международная Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле. – Новосибирск, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, июнь 2016 г., (7) XXI Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST–2017), г. Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, (8) Международная конференция Asian Orogeny and Continental Evolution: New Advances from Geologic, Geophysical and Geochemical Perspectives International conference in memory of Prof. Bor-Ming Jahn (Taipei, Taiwan, Nov. 6-7, 2017), (9) Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» - 2018, Иркутск, Институт геохимии СО РАН, июнь 2018.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем работы составляет 131 страницу,

включая 18 иллюстраций, 13 таблиц. Библиографический список включает 136 работ.

Благодарности. Автор признателен академику РАН д.г.-м.н. М.И. Кузьмину за помощь, ценные замечания и содействие на различных стадиях подготовки работы. Автор выражает благодарность д.г.-м.н. Солотчиной Э.П., д.г.н. Безруковой Е.В., д.г.-м.н. Чудненко К.В., д.г.-м.н. Макрыгиной В.А. и д.х.н. Таусон В.Л., чьи советы и консультации способствовали подготовке отдельных разделов работы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00266 мол_а.

1. ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ

Один из наиболее перспективных объектов палеоклиматических исследований - озёрные осадки, содержащие летопись событий прошлого, которую можно расшифровать с высоким временным разрешением. В отличие от других индикаторов климата, например дендрохронологических, озёрные отложения хранят одновременно информацию о параметрах климатической и ландшафтной изменчивости, а, главное, позволяют изучить неизмеримо более длительные временные интервалы истории планеты.

Крупнейшим, глубочайшим внутриконтинентальным и самым древним пресноводным озером планеты является озеро Байкал. Его уникальность проявляется еще и в том, что в котловине озера сохранен многокилометровый осадочный разрез. То есть, в донных осадках оз. Байкал записана многомиллионная история развития региона, следовательно, изучение их вещественного состава позволяет реконструировать события значительной части позднего кайнозоя. Дополнить и детализировать историю природных изменений позволяют более мелкие озера Байкальской рифтовой зоны, имеющие отличающиеся природно-климатические и гипсометрические характеристики водосборных бассейнов. Нами исследованы донные осадки озер Байкал, Хубсугул и Баунт. Объекты исследования и геологическая схема водосборных бассейнов представлены на рис. 1.

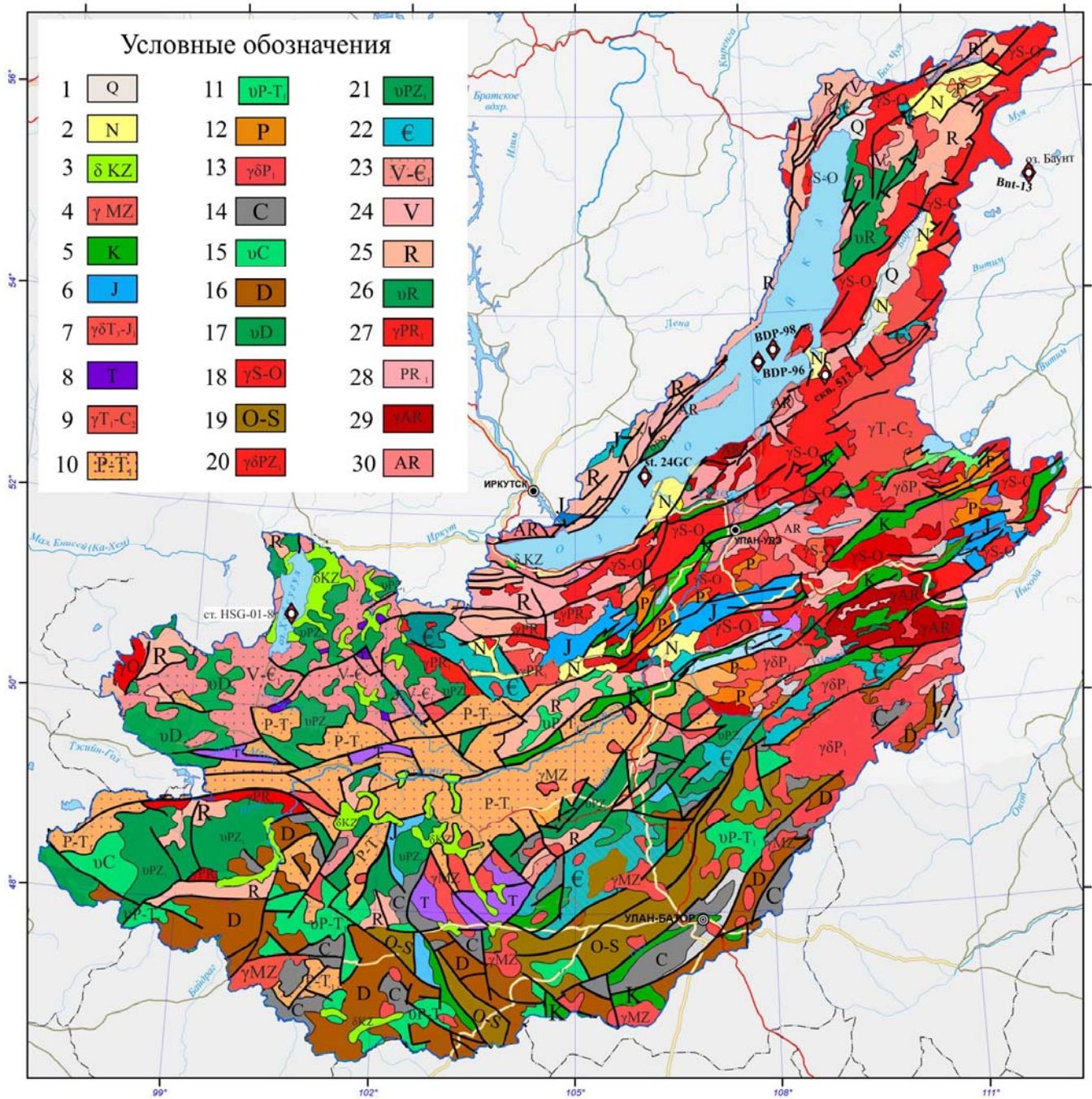


Рис. 1. Геологическая карта распространения пород в водосборном бассейне оз. Байкал [Экологический атлас ..., 2015]. Отмечены точки бурения и отбора проб.

Условные обозначения: 1 – Делювиально-пролювиальные, аллювиальные и озерные пески, глины, алевриты, галечники. 2 – Песчано-гравийно-галечниковые отложения. 3 – Базальты. 4 – Гранитоиды. 5 – Конгломераты, галечники, песчаники. 6 – Терригенно-вулканогенный породы. Кислые эффузивы и алевролиты, песчаники, конгломераты. 7 – Базальты, андезито-базальты, андезиты, трахибазальты. 8 – Основные эффузивы, туфоконгломераты, туфопесчаники. 9 – Малокуналейский комплекс гранитоидов. 10 – Осадочно-вулканогенные образования. 11 – Габброиды, габбро-анортозиты. 12 – Нерасчлененные терригенные, реже карбонатные породы морского и континентального происхождения. Андезитовые, андезито-базальтовые порфириты. 13 – Граниты, гранодиориты.

14 – Осадочно-вулканогенные толщи: туфы кислого и среднего состава с прослоями конгломератов, гравелитов. 15 – Габброиды, габбро-анортозиты. 16 – Кварцевые, фельзитовые порфиры. Карбонатные и терригенно-карбонатные отложения. 17 - Габброиды, габбро-анортозиты. 18 – Джидинский комплекс лейкократовые амфибол-биотитовые, двуслюдяные гнейсовидные граниты. 19 – Осадочно-вулканогенные образования. 20 – Джидинский комплекс – диориты, grano-диориты, лейкократовые граниты, сиениты, grano-сиениты. 21– Джидинский комплекс – габбро, габбро-нориты, нориты, диабазы. 22 – Мраморы, биотитовые и амфиболитовые сланцы. 23 – Осадочно-вулканогенные образования. 24 – Песчаники, алевролиты, доломиты. 25 – Известняки, мергели, алевролиты, песчаники, сланцы. 26 - Габбро, габбро-нориты, нориты, диабазы. 27 – Биотитовые, биотит-роговообманковые гнейсо-граниты, граниты, аплиты. 28 - Биотитовые, гранатово-биотитовые, силлиманитовые гнейсы, мрамора, амфиболиты. 29 – Гнейсо-граниты, гранодиориты. 30 – Мраморы, мигматиты, кварциты. Биотитовые, биотит-гиперстеновые гнейсы, амфиболиты, граниты.

Химический и минеральный состав донных осадков контролируется большим числом факторов, которые можно разделить на две группы. Первая включает состав пород водосборного бассейна, тектонический режим, выветривание и перенос обломочного материала. В свою очередь, на характер и интенсивность процессов выветривания и транспортировки осадочного материала оказывают влияние орографические, гидрологические, климатические условия.

Вторая группа объединяет факторы, определяемые условиями осадконакопления в водоеме и процессы постседиментационного изменения донных осадков: структура подводных ландшафтов, гидродинамический режим, скорости осадконакопления. Взаимодействие вышеперечисленных факторов определяет фазовый состав донных осадков.

Выявление наиболее перспективных для рассматриваемых осадков индикаторов изменений окружающей среды требует всесторонней характеристики обеих групп факторов.

1.1 Особенности строения и развития впадин Байкальского рифта

Геологическая история развития Байкальского рифта имеет большое значение для понимания процессов образования и преобразования осадков. Общее структурное положение и развитие рифта определяются в первую очередь его связью с зоной сочленения двух крупных геологических структур Восточной Сибири: докембрийского Сибирского кратона и Центрально-Азиатского подвижного пояса [Логачев, 2003].

Байкальская рифтовая впадина имеет тектоническую природу. Ее образование связано с процессами коллизии Индии и Евразийского континента [Зоненшайн, 1979], которая на пост-коллизионном этапе сменилась раздроблением Юго-Восточной Азии и появлением серии рифтогенных структур.

Формирование Байкальского рифта началось на границе мел-палеогена. На ранних стадиях формирования рифта (70–30 миллионов лет) шло интенсивное погружение рифтовой впадины, где накопилось более 4 000 м осадков, и слабое медленное поднятие структур, окружавших ее, которое компенсировалось денудацией с формированием исходного пенеплена [Мац, 2012, Кузьмин, Ярмолук, 2006]. В области будущей Байкальской рифтовой впадины сформировались обширные понижения рельефа, занятые крупными озерами. Эти водоемы могут быть отнесены к системе архео-Байкала. Таким образом, был сформирован прообраз будущих положительных и отрицательных морфоструктур Байкальского рифта. Южно-Байкальская впадина является древнейшим элементом всей системы впадин Байкальской рифтовой зоны, далее рифтогенез разрастался от нее на северо-восток и запад-юго-запад [Логачев, 2003].

В период от 30,0 до 3,5 миллионов лет (млн лет) были сформированы крупные, не полностью компенсированные осадками рифтовые впадины, в которых возникли глубоководные бассейны – прямые предшественники Байкала [Логачев, 2003, Мац, 2012].

Быстрое поднятие Байкальской рифтовой системы отмечается около 20, 16, 8–5 и 0,7 млн лет назад (л.н.). Одновременно с первым эпизодом ускорилось поднятие Гималаев; второй импульс воздымания предшествовал ускоренному погружению Тункинской и других впадин Прибайкалья. В интервале с 14 до 8 млн л. н. рельеф Байкальской рифтовой зоны был существенно сглажен [Рассказов и др., 2000].

В олигоцене и миоцене рифтогенез прогрессировал, охватив последовательно впадины: Северо-Байкальскую, Верхнеангарскую, Баргузинскую, Муйскую и Чарскую на северо-восточном крыле и Тункинскую и Хубсугульскую – на юго-западном (рис. 2) [Логачев, 2003].

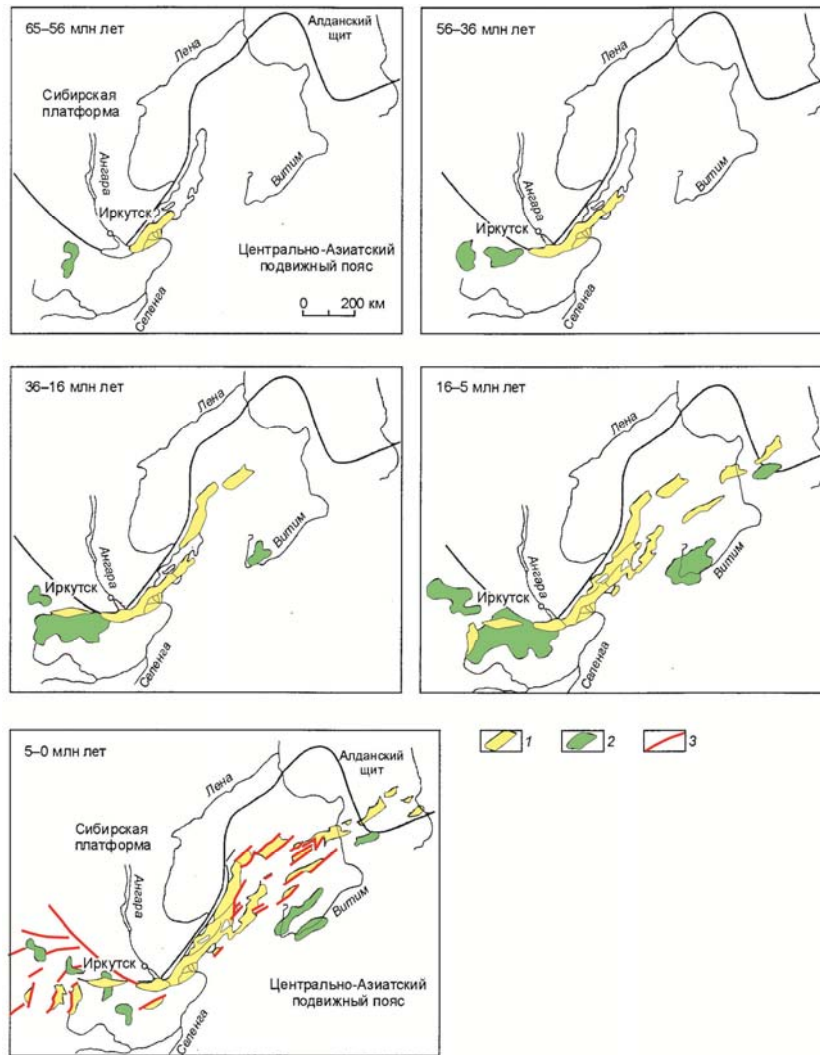


Рис. 2. Сценарий двухстороннего разрастания Байкальского рифта, отнесенный к датам хронологической шкалы [Логачев, 2003]

1 – рифтовые впадины, 2 – районы извержения базальтоидов, 3 – главные разломы (показаны только для плиоцен-четвертичного времени).

На рубеже – 8-5 млн лет отмечается воздымание Байкальской рифтовой системы, которое соответствовало переходу от медленного этапа рифтогенеза к этапу быстрого [Рассказов и др., 2000].

С современным этапом (начиная от 3,5 млн лет в краевой зоне и от 1,0 млн лет во внутренней зоне) связано радикальное преобразование Байкальского рифта. Изменились его морфоструктура и морфоскульптура, отмеченные ростом Байкальского свода и перестройкой речной сети [Мац, 2012].

Четвертый импульс воздымания Байкальской рифтовой системы (0,7 млн л. н.) совпал по времени с поднятием Тибетского плато и быстрым ростом других горных сооружений Внутренней Азии [Рассказов и др., 2000].

Основным событием, определившим развитие впадин БРЗ в позднем плейстоцене и голоцене, явилось оживление горообразования (тыйская тектоническая фаза; конец среднего - начало позднего плейстоцена). Поднятия бортов впадин оцениваются в сотни метров; а позднеплейстоценовые эрозионные врезы - в тысячу метров. Ускорилося погружение днищ впадин. В результате усилился снос обломочного материала во впадины. Модифицировалась речная сеть, в частности перестали функционировать некоторые среднеплейстоценовые долины [Кривоногов, 2010].

Состав и строение осадочного заполнения рифтовых впадин указывают на две стадии развития Байкальской зоны и на два режима растяжения литосферы, разделенных фазой сжатия и изменения поля тектонических напряжений. Отложения нижней части разреза, относящиеся к палеоцену-миоцену, в основном мелкообломочные, что указывает на замедленный темп тектонических движений и незначительную дифференциацию рельефа. Погружение впадин преобладало над горообразующими процессами [Рассказов и др., 2000].

На границе миоцена и плиоцена, после фазы сжатия, более интенсивными стали процессы растяжения литосферы и наблюдается ускорения тектонических движений. Для верхней плиоцен-четвертичной части разреза характерно господство грубообломочных осадков, отражающее значительную дифференциацию рельефа за счет роста гор. Некомпенсируемое погружение Байкальской впадины оказалось столь значительным, что привело к формированию в ее периметре самого глубокого озера на Земле [Логачев, 2003].

Геоморфологической особенностью Байкальского водосборного бассейна является асимметричность. Восточный борт Байкальской котловины пологий, имеет огромный дренажный бассейн – 85 % от всего бассейна. Преобладающие породы восточного побережья (гранитоиды) обуславливают и общий химический и минеральный состав осадков. В геологическом строении водосборного бассейна

озера Байкал принимают участие породы докембрийского, палеозойского, мезозойского и кайнозойского возрастов (рис. 3).

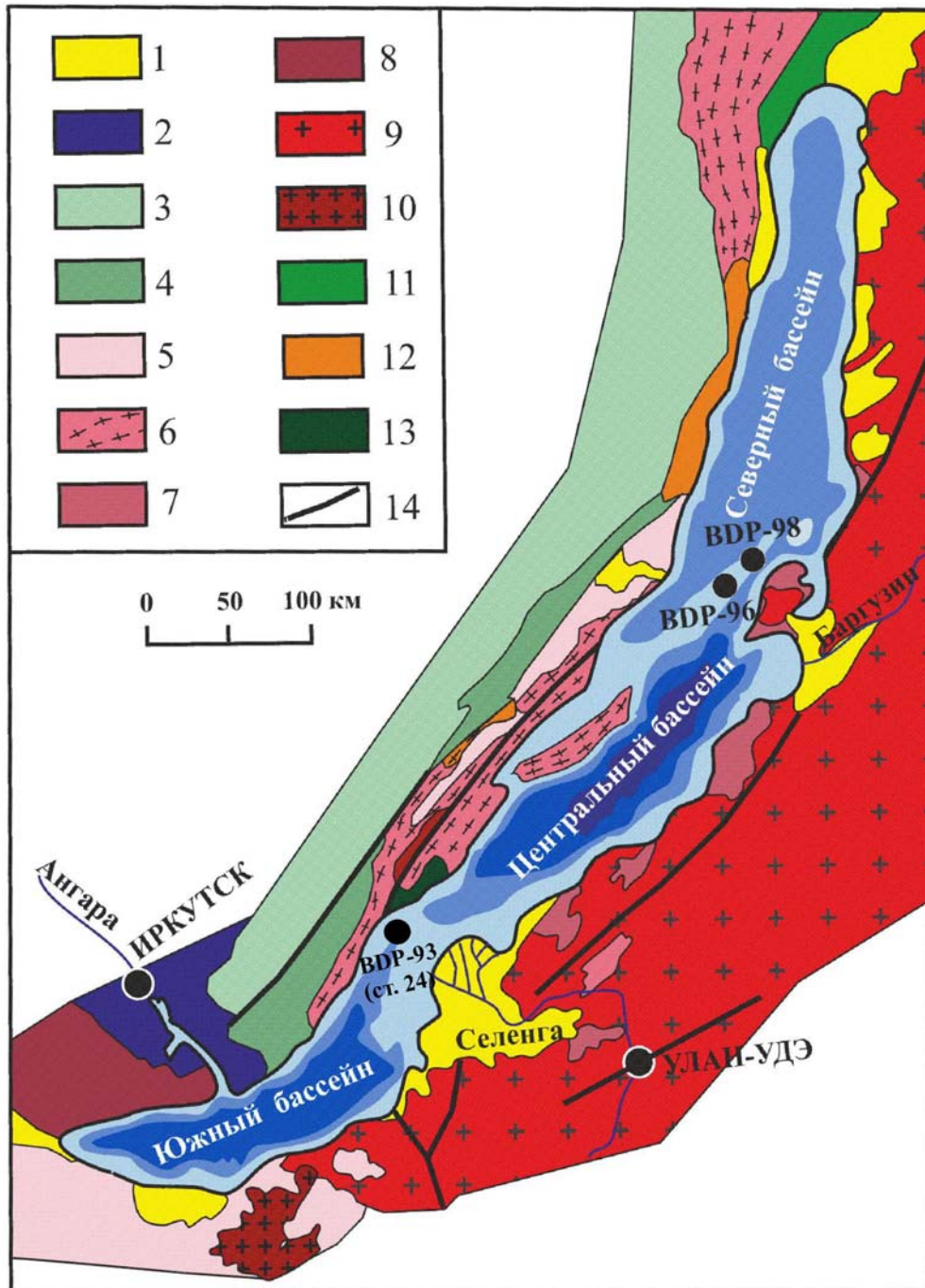


Рис. 3. Схема геологического строения побережья оз. Байкал [Гвоздков, 1998, Байкал. Геология. Человек. 2011]

1 – кайнозойские отложения: пески, илы, галечники, глины; 2 – юрские отложения: песчаники, конгломераты, алевролиты, аргиллиты; 3 – венд-кембрийские песчаники, гравелиты, алевролиты, известняки; 4 – рифейские песчаники, доломиты, известняки, сланцы (голоустенская, улунтуйская, качергатская свиты); 5 – нижнепротерозойский метаморфический комплекс (хамардабанская и утуликская свиты); 6 – архей-протерозойские мигматиты (чуйская серия) и кристаллические сланцы, плагиогнейсы, метаультрабазиты, кварциты, мраморы; 7 – архейские гнейсы, кристаллические сланцы, мигматиты, мраморы, кварциты, амфиболиты

(таланчинская, крестовая, катковская, черниговская серии); 8 - архейские кристаллические сланцы, гнейсы, мраморы, мигматиты (шарыжалгайская серия); 9 – палеозойские гранитоиды (баргузинский и зазинский комплексы); 10 - рифейские гранитоиды (саянский и хамардабанский комплексы); 11 – нижнепротерозойские амфиболиты и габбро (нюрюкдуканская серия); 12 – нижнепротерозойские базальтовые порфириды, дациты, риодациты, кварцевые порфиры, туфы (акитканская серия); 13 – нижнепротерозойские габбро, габбро-диориты, габбро-пироксениты; 14 – зоны глубинных разломов. Черными кружками отмечены места бурения глубоководных скважин на Академическом хребте.

В современной структуре байкальской впадины выделяют три котловины – Северную, Центральную и Южную. Перемычками между первой и второй является подводный Академический хребет, на юго-западе переходящий в наземный блок – остров Ольхон. Границу между Центральной и Южной котловинами проводят по Селенгино-Бугульдейской перемычке. Отмечаются различия в накоплении и составе байкальских отложений основных объектов исследования – осадков из глубоководных скважин BDP-96 и BDP-98, заложенных на подводном Академическом хребте, и керна st.24GC, поднятого на Селенгино-Бугульдейской перемычке.

Бугульдейская скважина (st.24GC) расположена между Центральным и Южным бассейнами, недалеко от устья р. Бугульдейка, напротив дельты р. Селенга. Бассейн р. Бугульдейки дренирует территорию трех тектонических блоков различного геологического строения, разделенных разломами [Коллектив, 1995]. На данной территории широкое развитие имеют гранитогнейсы, метаморфические породы амфиболитовой и гранулитовой фаций. В бассейне Бугульдейки широко распространена латерит-каолиновая кора выветривания мел-палеогенового возраста. Состав пород в бассейне р. Селенги подобен составу пород бассейна р. Бугульдейки, но включает, кроме того, вулканогенные осадочные породы мезозойского возраста [Коллектив, 1995].

Академический хребет является подводной межвпадинной перемычкой, разделяющей Северную и Центральную впадины (см. рис. 3). Его наземный сегмент с юго-запада образован блоком о. Ольхон, а с северо-востока – полуостровом Святой Нос. В строении этих структур принимают участие метаморфические породы от эпидот-амфиболитовой до гранулитовой фации [Гладкочуб и др., 2010, Байкал. Геология. Человек. 2011]. Подводный хребет

отделен от берегов котловинами, препятствующими поступлению грубого терригенного материала. Отложения хребта накапливаются из водной толщи и способны охарактеризовать общий «усредненный» состав поступающего в оз. Байкал материала.

Как отмечалось ранее, наиболее значительный вклад в осадки озера вносят реки восточной части водосборного бассейна. Вдоль восточного побережья оз. Байкал преобладают разновозрастные гранитоиды различных геохимических типов, которые часто залегают среди глубокометаморфизованных пород докембрийского фундамента, сложенного гнейсами, кристаллическими сланцами, мигматитами, мраморами и кварцитами. Наиболее крупным является Ангаро-Витимский батолит палеозойского возраста (баргузинский комплекс), гранитоиды которого занимают большую часть площади Восточного Прибайкалья (130 000 км²) [Гвоздков, 1998, Рассказов и др., 2000, Ковач и др., 2012, Цыганков, 2014].

Большим разнообразием отличаются породы западного побережья, среди них распространены породы акитканской серии (протерозой), представленные андезитодацитами, риолитами и гранитоидами. Также на западной части водосборного бассейна залегают верхнепротерозойские и нижнепалеозойские породы чехла Сибирской платформы. Они представлены полимиктовыми песчаниками, доломитовыми известняками и глинистыми сланцами голоуспенской свиты, граувакковыми песчаниками и алевролитами ушаковской свиты. Юрские отложения сложены преимущественно песчаниками, алевролитами, аргиллитами с прослоями углей.

К северу и северо-западу от оз. Байкал в докембрийских блоках земной коры, разделенных глубинными разломами, развиты глубоко метаморфизованные ортопороды (амфиболиты и метаморфизованные габбро нюрндуканской серии) и парапороды (метапесчаники, метагравелиты, очковые гнейсы олокитской серии) протерозойского возраста [Гвоздков, 1998].

В позднем палеозое (девоне-карбоне) в современных координатах Северного и Западного Прибайкалья проявился щелочной интрузивный

магматизм, выраженный внедрением нефелиновых сиенитов сыннырского и тажеранского комплексов.

Отложения четвертичной системы широко развиты во всех межгорных и предгорных впадинах, где они сложены разнообразными по составу и генезису рыхлыми накоплениями. Наибольшее распространение имеют ледниковые и озерные отложения позднего плейстоцена, а также голоценовые аллювиальные отложения [Салоп, 1964]. Осадочная толща кайнозойских отложений мощностью до 2500 м наблюдается в Баргузинской впадине на восточном побережье Байкала. Впадина расположена между поднятиями Баргузинского и Икатского горных хребтов, имеет северо-восточное простирание, длина ее равна 200 км при ширине от 20 до 35 км.

На территории Витимского плоскогорья и хребте Удокан развиты позднекайнозойские базальтовые покровы, которые формировались на этих территориях в среднем-позднем миоцене и в плиоцене. В четвертичное время лавы заполняли узкие речные долины [Рассказов, 2000, Rasskazov et al., 2003].

В целом, область сноса, служившая источником вещества кайнозойских отложений, сложена преимущественно гранитоидами. На значительных площадях распространены метаморфические породы гранулитовой и амфиболитовой фаций, а также осадочно-вулканогенные породы, измененные в условиях зеленосланцевой фации. Менее распространены неизмененные терригенно-карбонатные осадочные и вулканогенно-осадочные породы [Мац и др., 2001].

1.2 Литологические особенности донных отложений оз. Байкал

Изучение байкальских донных осадков проводилось комплексно [Коллектив, 1995, 1998, 2000, 2001, Вологина, 2012, Вологина, Кулагина, 2014, Солотчина, 2009, Глобальные и региональные, 2008, Кузьмин и др., 2000, Гвоздков, 1998, Мац, 2012, Федотов 2000 и др.]. Перед началом бурения были проведены геофизические и геологические исследования дна Байкала, позволившие уточнить строение и мощность осадочного чехла оз. Байкал, его ритмичное строение [Moore et al., 1997]. В осадках наблюдается чередование слоев озерных илов, обогащенных биогенным кремнеземом, которые

сформировались в теплые климатические периоды, и слоев, сложенных терригенными глинами, образованных в холодные (ледниковые) периоды [Коллектив, 2000].

Уникальные керны донных осадков, полученные с помощью проекта «Байкал-бурение», позволили установить новые эпизоды геологической и климатической истории Центральной Азии. Значимым достижением бурения стало выявление условий осадконакопления в различных морфоструктурах оз. Байкал (см. рис. 3).

1.2.1 Отложения Академического хребта

Подводный Академический хребет разделяет Северную и Центральную впадины Байкала. Средние глубины озера над вершинами хребта составляют 300–400 метров. Над дном он возвышается более чем на 500 метров с северо-запада и более чем на 1 000 метров с юго-востока. Поверхность фундамента хребта перекрыта осадочной толщей мощностью до 1 000–1 500 м. К юго-западу (к острову Ольхон) и северо-востоку (Ушканьи острова) мощность осадков резко падает, составляя на окончании хребта первые метры. В его бортах вскрываются коренные породы фундамента [Хлыстов и др., 2000, Кузьмин и др., 2014]. В рамках проекта «Байкал-Бурение» в осадках хребта пройдены скважины BDP-96 (200 м) и BDP-98 (600 м), которые явились высокоинформативными с точки зрения поиска климатических сигналов [Кузьмин и др., 2000, Коллектив, 1998].

Основной метод датирования длинных разрезов байкальских глубоководных скважин – палеомагнитный [Коллектив, 1998]. Возраст осадков был скоррелирован с морскими изотопными записями [Williams et al., 1997] и настроен на теоретическую инсоляционную шкалу [Prokopenko et al., 2001]. В рамках проведения геохронологических исследований донных отложений оз. Байкал возраст также определялся бериллиевым Be^{10} и радиоуглеродным $AMS^{14}C$ методами. В результате применения этого комплекса методов возраст забоя скв. BDP-96 оценен в 5 млн лет, а скв. BDP-98 – 8,3 млн лет [Horiuchi et al., 2003].

Скважина BDP-96 расположена ближе к острову Ольхон, а BDP-98 к северо-востоку в направлении северо-западного окончания хребта (см. рис. 3).

Расстояние между скважинами 6,5 км. Осадочная толща по данным сейсмостратиграфии состоит из двух сейсмокомплексов. Верхний тонкослойный комплекс «А» имеет на Академическом хребте мощность менее 200 м, его формирование связывают с ангарской фазой развития Байкала. Нижний сейсмокомплекс «В» имеет мощность более 1 000 м (рис. 4) и сформирован во время баргузинской фазы развития озера. Сейсмокомплексы разделены эрозионными несогласиями [Moore et. al., 1997, Кузьмин и др., 2014].

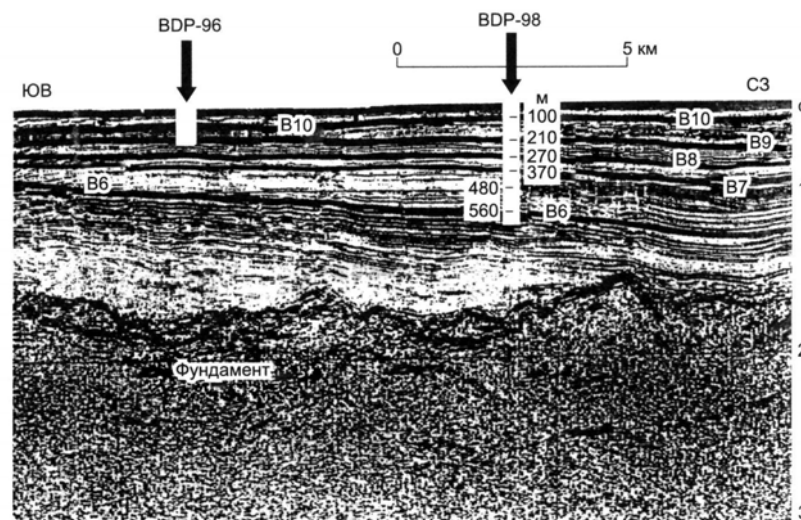


Рис. 4. Сейсмический разрез вдоль вершины Академического хребта. Основные сейсмические границы В6, В10. Стрелками отмечены точки бурения. Сейсмокомплекс «А» расположен выше сейсмической границы В10 [Кузьмин и др., 2014].

Керн скважины BDP-98 представлен преимущественно тонкими алевропелитовыми биогенно-терригенными илами, из чего следует, что вся толща сформировалась в субаквальных условиях [Коллектив, 1998]. В ней выделены следующие интервалы, отражающие изменения условий седиментации в прошлом.

В основании вскрытого разреза (600–480 м) залегают алевропелитовые илы с включениями песчаного и гравийного материала, высоким содержанием растительных остатков. Присутствуют песчано-алевритовые прослои и турбидиты. Эта часть разреза формировалась вблизи авандельты крупной реки

Палеобаргузин [Коллектив, 1998]. Горизонт 480–270 м характеризуется постоянным присутствием в грубой фракции частиц пелитовой размерности. Вероятно, формирование этого интервала происходило в мелководных условиях. В этот период существовал палеосток с р. Баргузина в Пра-Манзурку и через Академический хребет транзитно переносился осадочный материал [Уфимцев, Щетников, 2006]. Примерно с глубины 270 м и вверх по разрезу на Академическом хребте накапливались пелитовые илы, характеризующие седиментацию в спокойной озерной обстановке, аналогичной современным условиям. Осадки глубин 110–0 м характеризуются присутствием прослоев плотных ледниковых глин, а также значительными колебаниями содержания створок диатомовых (от 0 до 65 %).

Границы изменений литологических свойств осадков коррелируют со значительными геологическими и климатическими событиями в регионе (рис. 5). Показательны также изменения соотношения изотопов стронция в осадках.

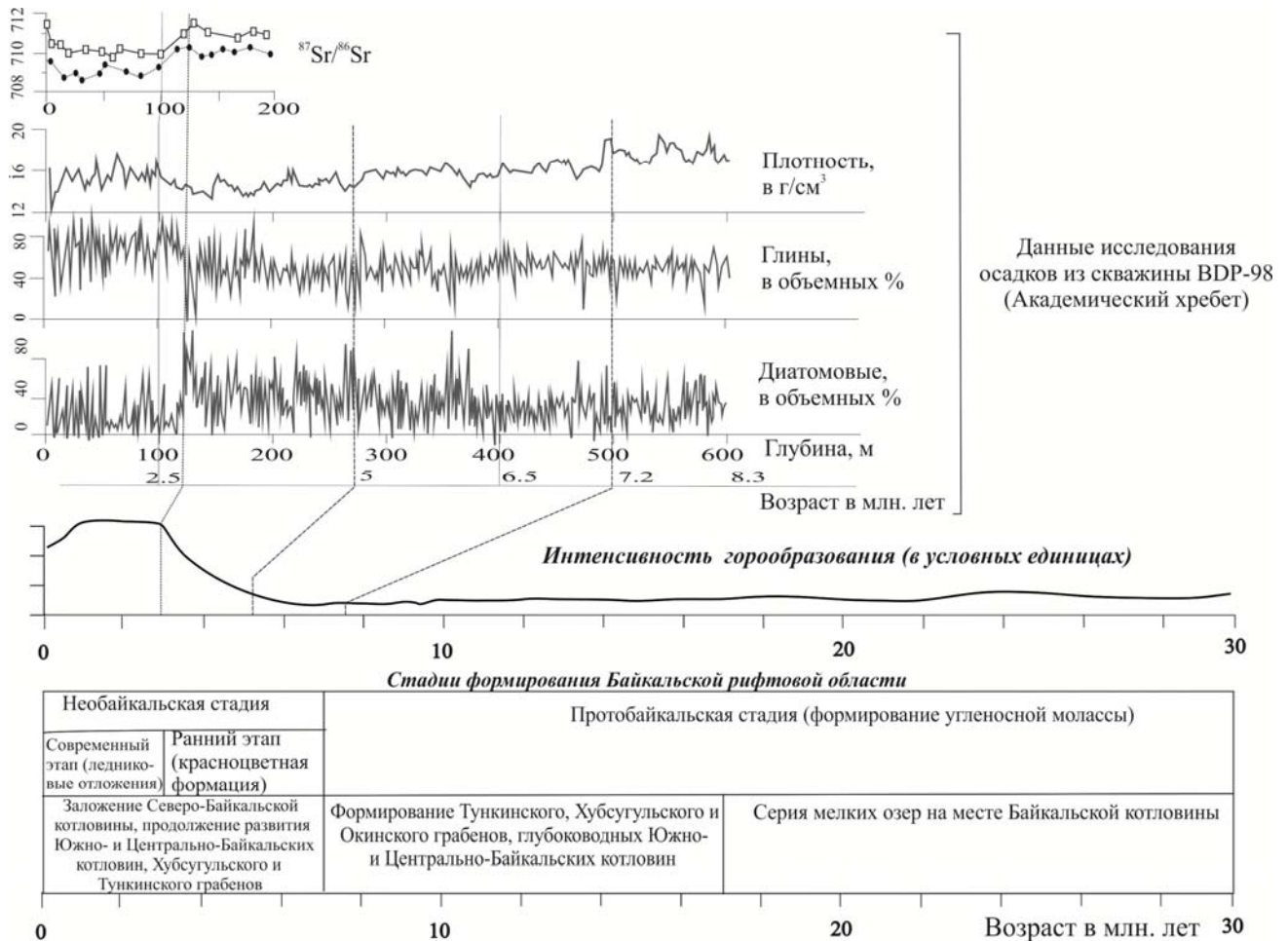


Рис. 5 Схема корреляции стадий формирования Байкальской рифтовой области, вулканической активности в ее пределах, орографических движений и вариаций литологического и изотопного составов отложений в разрезах донных отложений Байкальской впадины [Кузьмин, Ярмолук, 2006].

1.2.2 Отложения Селенгино-Бугульдейской перемычки

В южной части акватории озера Байкал на Селенгино-Бугульдейской перемычке в точке с координатами $52^{\circ}31'05''$ с.ш., $106^{\circ}09'11''$ в.д., совпадающими с точкой бурения глубоководной скважины BDP-93, был поднят керн st.24GC.

Место бурения находится вблизи устья р. Бугульдейка под 354-метровой толщей воды на подводном поднятии, характеризующемся непрерывным осадконакоплением в гемипелагических условиях. В данной работе представлены результаты исследования донных осадков голоцен-верхне-плейстоценового возраста, вскрытых до глубины 472.5 см.

Датирование кернa проводилось методом радиоуглеродного датирования с использованием ускорительной масс-спектрометрии (AMS ^{14}C) в декальцинированных валовых осадках. Все значения радиоуглеродного возраста прогрессивно увеличиваются с глубиной, показывая в целом ненарушенный осадок в изученном керне [Karabanov et al., 2004]. Самая верхняя дата была исключена из модели, поскольку имелись веские сомнения в отсутствии перемешивания осадка. Основание изученного кернa имеет возраст 25-27 тысяч лет (здесь и далее -тысяч лет назад от 1950 г., тыс. л. н.).

Осадочный разрез станции 24GC состоит из двух частей: нижней (472.5–350 см), сложенной тонкими уплотненными ледниковыми алевролитистыми глинами, и верхней (350–0 см), представленной диатомовыми илами. Верхняя толща диатомовых илов характеризуется значительными вариациями в содержании створок диатомовых. Диатомеи встречаются преимущественно в виде целых створок, причем, отмечается четкая ритмичность в их распределении: в одних слоях их содержание падает практически до нуля, в других они составляют до 20–40 % от объема осадка. В разрезе встречаются прослой бурого цвета, обогащенные терригенным органическим углеродом и обломочными карбонатами [Маркова, 2012].

1.2.3 Отложения Баргузинской долины

Баргузинская впадина – это один из крупнейших суходольных осадочных бассейнов в Байкальской рифтовой зоне. Длина долины равна 200 км при ширине от 20 до 35 км. Осадочная толща кайнозойских отложений составляет до 2500 м.

Осадки Баргузинской впадины изучаются совместно с учеными Института земной коры. Нами использованы новые данные по минеральному составу осадков из скважин 513, пройденной в 2012 г Байкальским филиалом «Сосновгеология» ФГУГП «Урангеологоразведка» в районе Уро (рис. 6). Разрез представлен (снизу вверх) танхойской (N_{1tn}) и аносовской свитами (N_{2an}), и четвертичными отложениями (Q_{III-IV}).

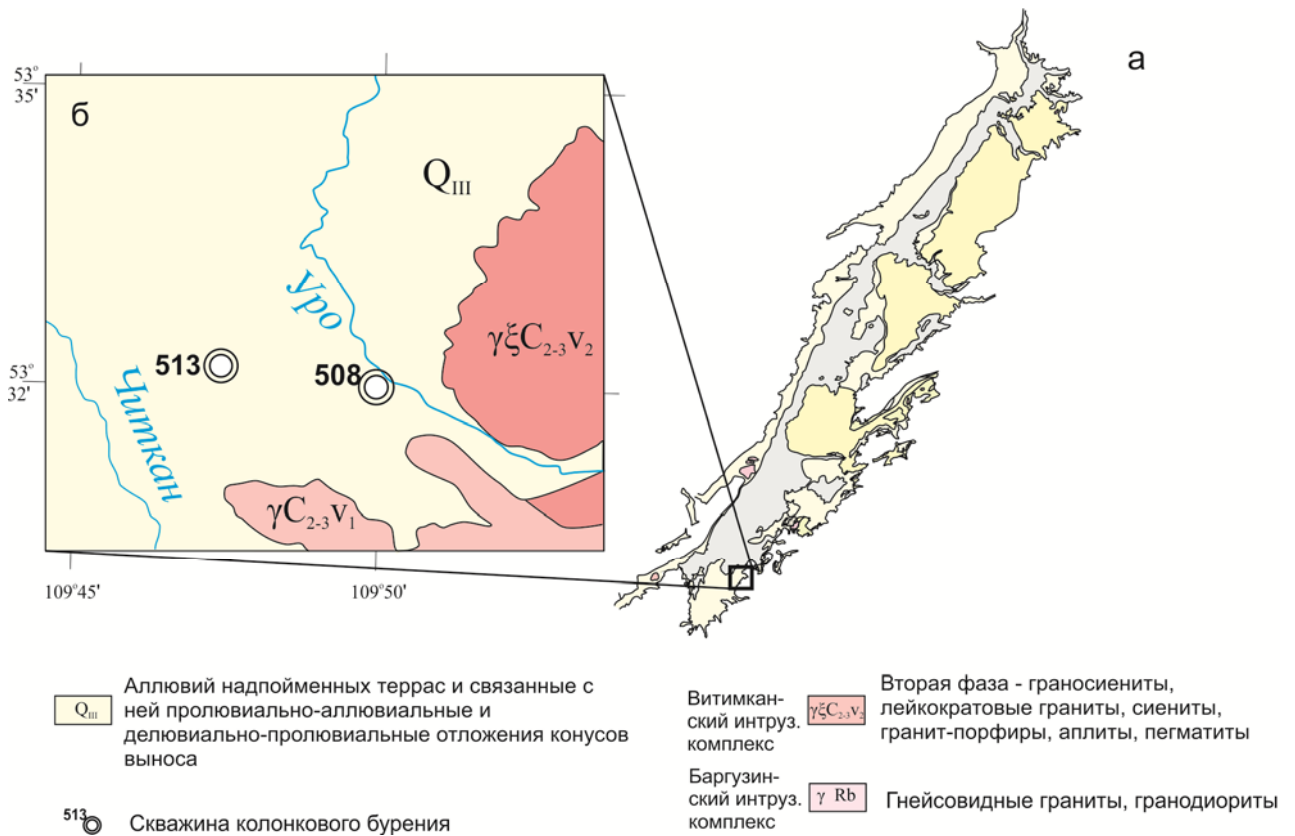


Рис. 6. Геологическая схема расположения буровой скважины в Баргузинской впадине

В разрезе кайнозойского покрова Баргузинской впадины выделено три свиты [по Флоренсову, 1960]. Нижняя, танхойская, представлена различными, в том числе каолиновыми и диатомовыми, глинами, алевролитами с прослоями углей, песками, песчаниками, реже гравелитами. Выше залегает ановская свита, которая состоит преимущественно из плохо сортированных песков с примесью гальки и гравия, реже алевролитов и глин и почти лишенная скоплений органического материала, который присутствует лишь в виде обособленных пластов диатомитов и углей (верхний плиоцен). Низы верхней, плейстоценовой свиты, литологически не отделимы от осадков постилающей свиты, не содержат скоплений аутигенного лимонита. В целом это параллельно- и косослоистые пески с примесью гравия, галечников и валунных отложений. Новейшие отложения – песчано-глинистый аллювий, озерные пески, соленосные и гнилостные илы, соли и торф – приурочены к центральной части долины [Флоренсов, 1960].

1.3 Геологические и литологические особенности отложений бассейна и котловины озера Баунт

Озеро Баунт расположено на севере Республики Бурятия в северо-западной части Витимского нагорья в Ципо-Ципиканской впадине Байкальской рифтовой зоны [Флоренсов, 1960] (рис. 7). В геолого-геоморфологическом отношении котловина представляет собой один из элементов северо-восточного крыла системы впадин Байкальской рифтовой зоны. Особенностью котловины является ее высокое гипсометрическое положение - 1050-1200 м над уровнем моря. Озеро Баунт занимает третье место на территории БРЗ по площади поверхности воды (111 км²) после озера Байкал и озера Гусиное и второе по общей площади водосбора (10300 км²) после озера Байкал. В озеро Баунт впадают две крупных реки – Верхняя Ципа и Ципикан и несколько мелких, вытекает одна – Нижняя Ципа.

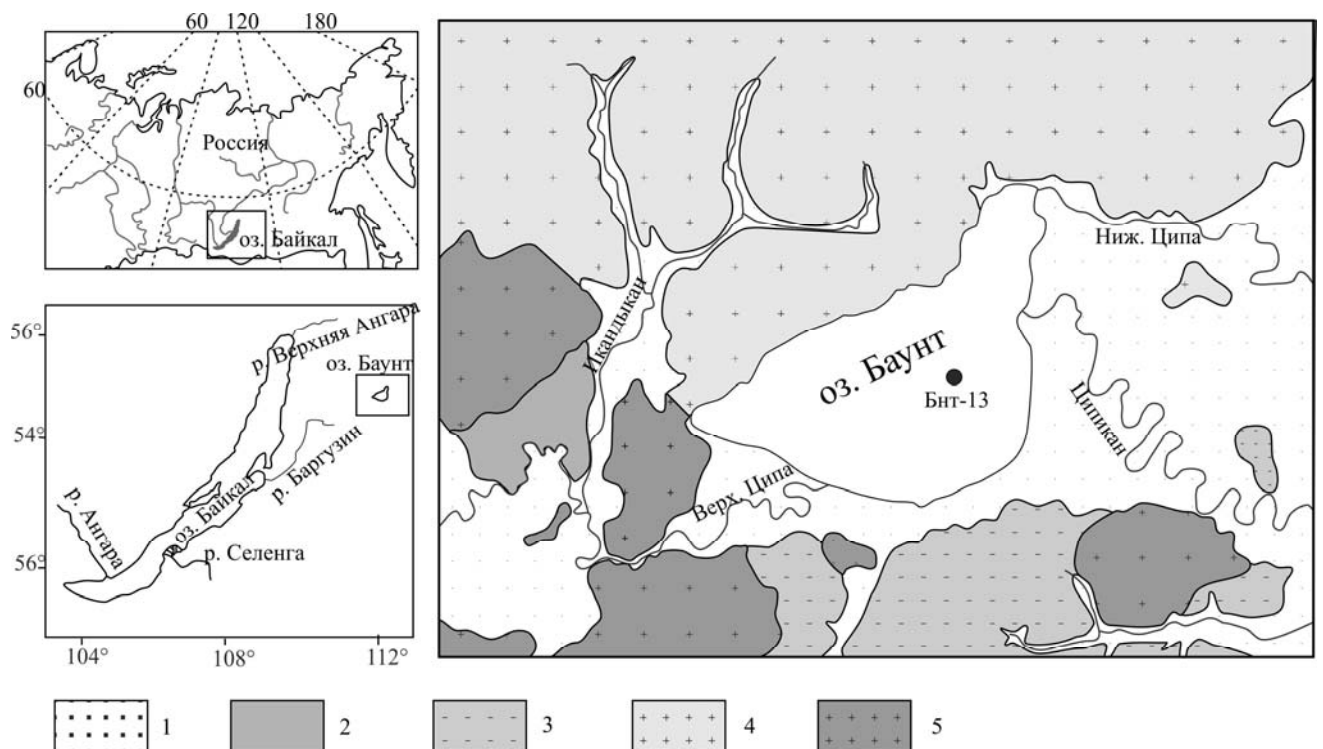


Рис. 7. Картограмма положения оз. Баунт в пределах Байкальского региона и геологическая схема распространения пород в водосборном бассейне. 1 – средне-верхнечетвертичные озерно-аллювиальные отложения; валуны, галечники, пески. 2 – неоген; галечники, пески, илы; 3 – верхний протерозой; слюдяные сланцы,

кристаллические известняки; 4 – позднепротерозойские граниты; 5 – раннепалеозойские граниты. Отмечено место отбора керна Бнт-13.

В бассейне озера преобладают неоген-четвертичные отложения (пески, глины, гравий). На севере региона распространены протерозойские и палеозойские гранитоиды. В составе пород южных склонов широко представлены метаморфические породы (биотит-амфиболовые гнейсы) [Байкал, 1993].

Донные отложения озера Баунт были пробурены в 2013 году гравитационным керноотборным устройством ударно-канатного типа производства UWITEC (Австрия). Длина керна (Bnt-13), составила 143 см. Из его основания методом радиоуглеродного анализа с ускорительной масс-спектрометрией ($AMS^{14}C$) по общему органическому веществу в радиоуглеродной лаборатории г. Познань (Польша) получена одна датировка. Возраст отложений на глубине 143 см составил 5990 ± 35 лет (Poz-58395). Это значение с использованием калибровочной кривой INTCAL 13 [Ramsey, 2009] приведено в соответствии с календарным - 6834 ± 46 лет. Возрастная модель керна Bnt-13 в определенной степени условна, так как построена методом экстраполяции значения возраста от основания керна вверх с допущением примерного постоянства скорости седиментации. Это не противоречит отсутствию в литологическом строении отложений в керне сильных изменений [Безрукова и др., 2017].

1.4 Геологическое строение и история развития оз. Хубсугул

Котловина озера Хубсугул является крайним юго-западным крылом системы Байкальской рифтовой зоны. Озера имеют общую часть воосборного бассейна: соединение происходит через левый приток Селенги – Эрийн-Гол. При этом существуют значительные различия в строении береговых зон озер и поступления в котловины озер осадочного материала, а также в истории геологического развития. Все эти факторы требуют рассмотрения геологических особенностей озера Хубсугул в отдельном разделе. Геологическое строение побережья оз. Хубсугул представлено на рис. 8.

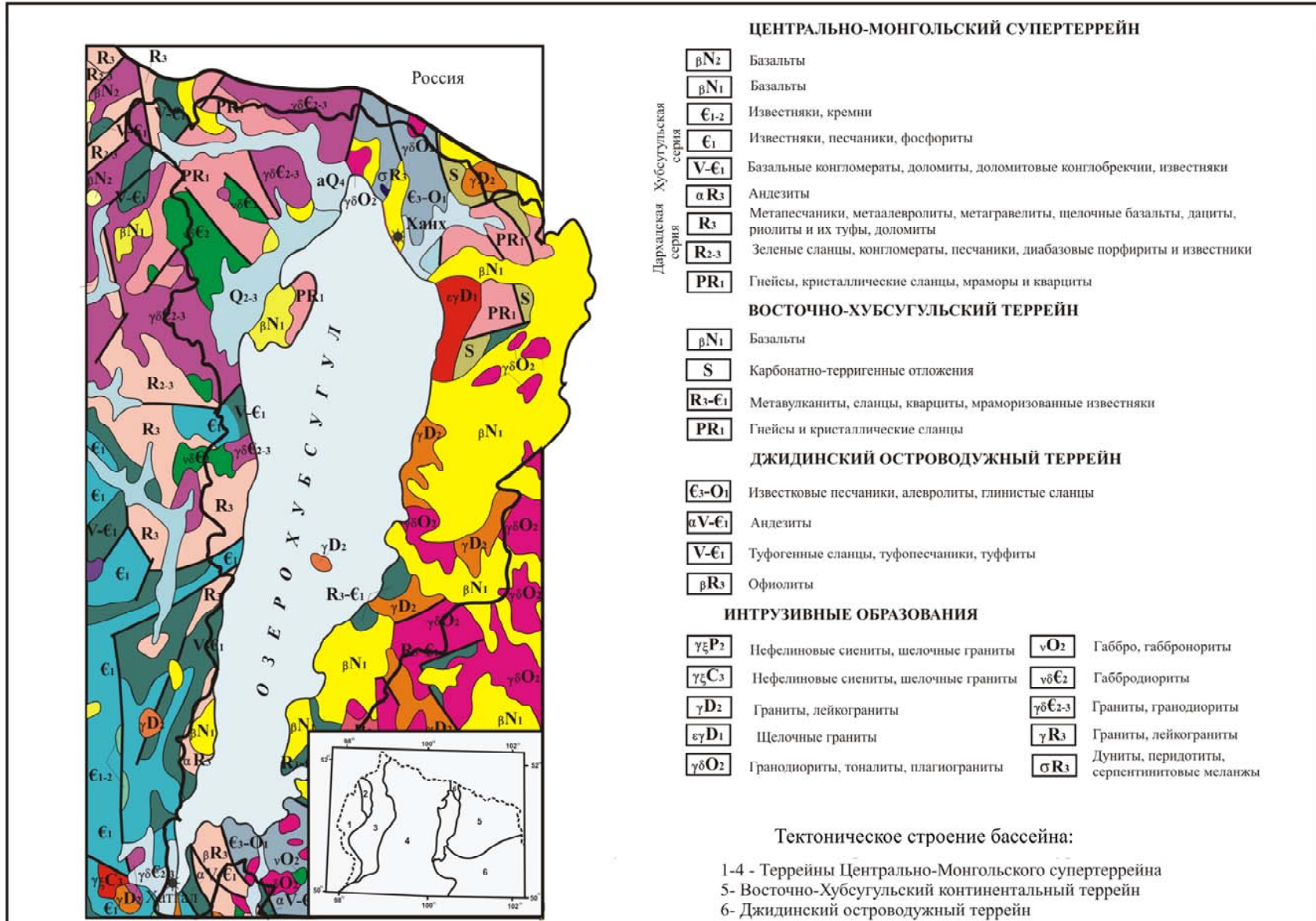


Рис. 8. Геологическое строение побережья озера Хубсугул [Атлас озера Хубсугул, 1989]

Геологическая специфика района озера Хубсугул обусловлена сочетанием крупных региональных геологических структур, приуроченных к Тувино-Монгольскому микроконтиненту и его обрамлению в виде Джидинского, Тункинского и Хамар-Дабанского раннепалеозойских террейнов [Беличенко и др., 2003]. Тувино-Монгольский массив расположен к западу от озера, в нем выделяются две главные составные части: фундамент и перекрывающий чехол. Фундамент сложен рифейскими плагиогнейсами, амфиболитами, гнейсогранитами и кристаллическими сланцами. Отложения осадочного чехла представлены венд-кембрийским комплексом, объединяющим несколько свит, сложенных преимущественно карбонатами и фосфоритами, объединенных в хубсугульскую серию [Федотов, 2007]. В конце позднего протерозоя на большей части Тувино-Монгольского региона произошли мощные инверсионные движения байкальской складчатости. С ними связаны небольшие интрузии перидотитов [Жданова, 2011].

На юго-востоке рассматриваемой территории расположен Джидинский островодужный террейн. В Прихубсугулье террейн представлен окинской серией: вулканогенно-сланцевые породы (хлорит-серицитовые, альбит-эпидот-хлоритовые, кварц-серицитовые, кварц-эпидот-актинолитовые и др.), кварц-хлоритовые песчаники и незначительно порфироидами, известняками.

В Восточном и частично в Южном Прихубсугулье распространен нумургинский магматический комплекс среднепалеозойского возраста, сложенный гранитами, лейкократовыми гранитами и граносиенитами [Атлас озера Хубсугул, 1989].

В Восточном Прихубсугулье выделяется Хамар-Дабанская глыба. Для нее характерны глубоко метаморфизированные и сложно дислоцированные толщи архея и раннего протерозоя, представленные биотитовыми, двуслюдяными и биотитово-гранатовыми гнейсами, кристаллическими сланцами, амфиболитами, мраморами и кварцитами.

В пределах водосборного бассейна озера Хубсугул широко развиты вулканические образования в виде базальтовых покровов неогенового возраста. К

востоку от озера Хубсугул они преобладают на обширных водораздельных пространствах. В западной части базальты имеют ограниченное распространение, занимая вершинные поверхности отдельных горных массивов, значительная часть которых уничтожена денудацией. В целом, базальтовые покровы Прихубсугулья являются фрагментами единого вулканического плато.

Из магматических образований наиболее древние интрузии относятся к верхнему рифею. Они представлены огнейсованными гранитами, лейкократовыми гранитами, гранодиоритами, реже диоритами, локализующимися в Северном Прихубсугулье [Атлас озера Хубсугул, 1989].

В результате деятельности ледников в Прихубсугулье сформировалась среднечетвертичные валунные супеси и галечники. Флювиогляциальные и озерные отложения, сформировавшиеся в результате отступления ледника, характерны для верхнечетвертичного отдела.

Развитие тектонического рельефа Прихубсугулья обусловлено спецификой геологического строения и тектонической эволюцией блоков фундамента Северной Монголии. Хубсугульская впадина располагается в зоне сочленения Тувино-Монгольского микроконтинента и Джиды-Ильчирской зоны [Атлас озера Хубсугул, 1989; Беличенко и др., 2003].

В период, предшествовавший рифтогенезу, в течение нижнего мела - палеогена, этот район входил в обширную область относительно стабильного развития. В олигоцен-миоцене кристаллическое основание этого района испытало пластические деформации, сопровождавшиеся воздыманием [Кривоногов, 2010].

На протяжении всего миоцена на территории Северной, Западной и Центральной Монголии существовал слабо расчлененный рельеф. На территории Северной Монголии этого периода не было крупного единого водоема.

Заложение Хубсугульской впадины произошло во время цикла мигрирующего вулканизма интервала 24-18 млн л. н. [Рассказов и др., 2000]. Структурно-вещественный состав осадочного чехла свидетельствует, что наиболее древней частью впадины является центральная котловина и южная

оконечность северной части озера, в то время как южная котловина имеет непродолжительную аквальную историю.

Современный облик Хубсугульской впадины сложился примерно с 5,5 млн. л. н., что определяется началом формирования озерных донных осадков [Федотов, 2007].

В Хубсугульской котловине фаза «активного рифтинга» началась с рубежа примерно 3,2 млн. лет. С этого периода происходит резкое опускание днища впадины, маркируемое визуальными углами погружения в 12-18°. Отсутствие в структуре осадка кровельного выравнивания свидетельствует, что происходило некомпенсируемое погружение днища впадины [Федотов, Батист, Паулс, 2006, Федотов, 2007].

Активное поднятие западного борта Хубсугульской впадины и приобретение современных черт ее облика произошло 3,3 – 2 млн л. н. [Федотов, Батист, Паулс, 2006]. Этот временной рубеж хорошо согласуется с временем тектонической активизации горного обрамления Байкала.

Последующее возобновление тектонической активности происходило в интервале 1,5 – 0,5 млн лет, но оно было не столь значительно, как в период 3,2 – 2 млн лет. Начало данного периода также согласуется с этапом активизации байкальской котловины 1,1-1,3 млн л. н. [Федотов, Батист, Паулс, 2006].

С 0.4 млн. лет произошла стабилизация тектонического режима, маркируемая субгоризонтальным залеганием толщ [Федотов, 2007].

На протяжении плейстоцена Хубсугул имел крайне неравномерный гидрологический режим, что было установлено по наличию разноуровневых террасовых площадок, эрозионных врезов, палеodelьт, как на береговых склонах, так и непосредственно в структуре ложа озера. Тектонические и климатические изменения оказывали влияние на уровень озера. Затопленные среднечетвертичные террасы свидетельствуют о значительном (до 120 м) понижении уровня озера по сравнению с современным уровнем. Плейстоценовые оледенения вызывали понижение уровня озера, что зафиксировалось как в геоморфологических уровнях, так и в литологических особенностях осадков. При

понижении уровня озера увеличивалась его минерализация и в осадок выпадали карбонатные минералы. Продолжительность оледенений отразилась и на мощности литоральных осадков – так, наиболее мощные литоральные отложения формировались во время плейстоценовых похолоданий [Федотов, 2007].

При потеплении Беллинг-Аллеред уровень озера начал повышаться. Появились первые диатомовые водоросли. Около 8,5 тыс. л. н. уровень озера стал близким к современной отметке. Также изменился химический состав воды, прекратилось выпадение карбонатов и распространились диатомовые водоросли [Fedotov et al, 2004].

1.5 Литологические особенности донных осадков оз. Хубсугул

Большинство данных о вещественном составе донных осадков озера Хубсугул получены в рамках многолетних советско-монгольских комплексных исследований весьма широкого круга озерных систем Монголии [Албунаев, Кулаков, 1977, Албунаев, Самарина, 1977]. Установлено, что ветровое перемешивание сказывается в разносе и осаждении осадочного материала только в мелководных заливах южной котловины Хубсугула, а на расстоянии в среднем 1-1.5 км от берега грубозернистый осадок фациально замещается на алевропелитовый. Полный литологический разрез первого метра осадков состоит из четырех слоев: окисленный бурый слой, далее светло-коричневый или серо-зеленый жидкий слой сменяется на мягкий светло-зеленый слой с обильными слойками зеленого или серого цвета, нижний слой состоит из светло-серых с голубым оттенком глин [Федотов, 2007]. Полностью представленный разрез встречается в центральной глубоководной части озера, при приближении к бортам впадины разрез резко сокращается, и под 10-20 см слоем светло-серых илов могут залегать сизые глины.

В основании вскрытых разрезов залегают грубые оливково-серые (черные) осадки с обильными включениями гидротроилита. Эти осадки содержат карбонаты и в основном представлены глинистым алевритом с примесью мелко- и средне-зернистого песка и включениями гравийной и галечной размерности, от

окатанных до неокатанных. Содержание карбонатов достигает 15% сухого веса осадка [Солотчина и др., 2008].

Для хубсугульских кернов характерно наличие переходного слоя мощностью от 5 до 25 см между глинистым алевритом и вышележащими диатомовыми илами. Эти зеленоватые прослой, очевидно, являются реликтами захороненных железо-марганцевых корок, которые впоследствии были восстановлены в толще осадка. Возраст этого переходного слоя по данным радиоуглеродного датирования – около 12 тыс. л. н. [Прокопенко, 2003; Prokopenko et al., 2005].

Мощность верхних тонких неяснослоистых бескарбонатных диатомовых илов составляет от 15 до 140 см. Цвет осадков преимущественно зеленовато-серый [Солотчина, 2009, Жданова, 2011].

Подобное двучленное строение осадочного разреза наблюдается в озере Хубсугул в интервале глубин от 90 до 240 см практически повсеместно, что хорошо видно во всех полученных кернах.

Две различающиеся части разреза донных осадков оз. Хубсугул формировались в различных седиментационных обстановках. Нижняя часть разреза по составу осадков близка к отложениям горных приледниковых озер, для которых характерно присутствие грубых включений ледового и айсбергового разноса в тонких глинистых отложениях. Верхняя часть разреза по составу соответствует современным межледниковым отложениям озер Хубсугул и Байкал, в которых важную роль играет биогенная составляющая [Prokopenko et al., 2005].

1.6 Гидрохимическая характеристика Байкальской рифтовой зоны

Приходно-расходные составляющие водного баланса Байкала хорошо уравновешены. Байкал является мощным регулятором стока и гигантским естественным водохранилищем.

В Байкал впадает 336 постоянных водотоков. Большое количество притоков озера (544, 1123), упоминаемое в некоторой литературе, рассматривается вместе с

распадками, расчленяющими байкальское побережье. По некоторым из них вода течет в течение короткого времени, в основном во время выпадения интенсивных дождей во влажные годы. Вытекает из Байкала одна река – Ангара. Самый большой приток Байкала – р. Селенга, объем приносимых вод которой составляет почти половину всех поступающих в озеро речных вод.

Водосборная площадь Байкала равна 588092 кв. км, из них около 299 тыс. кв. км находится на территории России, остальные 289 тыс. кв. км – на территории Монголии, где расположена южная часть бассейна р. Селенги.

Воды исследованных рек и Байкала относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция [Ходжер, Сороковикова, 2007]. По характеру водного режима реки бассейна оз. Байкал относятся к типу рек с половодьем, дождевыми паводками и продолжительной зимней меженью. Большая часть стока проходит в теплое время года. Зимний меженный сток незначителен и не превышает в общем годовом объеме 2–5 %. Неравномерное распределение стока в течение года определяется своеобразием климатических условий в теплое и холодное время года, а также широким распространением многолетнемерзлых пород, затрудняющих накопление естественных ресурсов подземных вод. В теплое время года формируются дождевые паводки, обусловленные циклонической деятельностью атмосферы. В этот период реки имеют повышенную водность и неустойчивый режим. В холодный период из-за постоянных низких температур и незначительного количества осадков реки большей части бассейна Байкала, за исключением его северных и прибайкальских районов, имеют низкую водность. Большинство малых и средних рек бассейна р. Селенги перемерзают. В это время года наблюдается продолжительная устойчивая межень.

Природная часть химического баланса Байкала складывается из нескольких источников поступления растворенных веществ: речного стока, атмосферных осадков, подземных и грунтовых вод, эолового переноса. Основной привнос вещества осуществляется с водами речного стока, другие источники носят подчиненный характер [Ходжер, Сороковикова, 2007].

Для Северо-Байкальской котловины характерна незначительная асимметрия литопотока, в поставке продуктов выветривания преобладают такие процессы, как снос со склонов (оползни, обвалы, осыпи и пр.) и береговая абразия. На юго-восточной стороне более интенсивны русловые процессы (вынос растворенного, взвешенного, влекомого вещества реками, а также селями по ним), поэтому в котловину поступает больше твердого вещества [Агафонов, 2007б].

На литопоток центральной котловины оз. Байкал большое влияние оказывает р. Селенга, около 60 % взвешенных наносов отлагается в её дельте. Взвешенное и растворенное вещество, поступившее в Байкал с водами р. Бугульдейка разворачивается течениями в озере в сторону Южной котловины. Склоновые процессы поставляют в Центральную котловину Байкала с северо-западной части дренажного бассейна в среднем в год около 116 тыс. т. осадочного вещества, а со стороны вдвое более длинного восточного побережья почти в 2 раза меньше. Русловые процессы с восточной части водосборного бассейна поставляют основную часть вещества, причем в 95 раз больше чем с противоположного побережья. Интегрирование всех видов сноса показало, что с юго-восточной стороны водного бассейна в центральную котловину поступает в 26 раз больше растворенного и твердого вещества, что обусловлено в первую очередь действием крупных рек Селенги и Баргузина [Агафонов, 2007а].

Таким образом, подтверждается, что на состав байкальских осадков большее влияние оказывают породы восточного, преимущественно гранитного, побережья. При этом отложения Селенгино-Бугульдейской перемычки отличаются более высокими скоростями осадконакопления, что было учтено в дальнейших исследованиях.

Основное питание озера Хубсугул осуществляется за счет атмосферных осадков и впадающих в него 96 водотоков. Сток воды происходит на юге через р. Эрийн-Гол – левый приток р. Селенги. Реки, впадающие в северную часть озера, характеризуются большей протяженностью и водоносностью по сравнению с остальными водотоками. На восточном побережье водотоки в нижнем течении сильно меандрируют, некоторые из них в устьевых участках имеют озеровидные

расширения, русла, в основном, галечниковые и песчано-галечниковые. Притоки озера на западном побережье отличаются небольшой длиной и значительным уклоном дна, их русла преимущественно валунно-галечниковые. В целом притоки оз. Хубсугул имеют горный характер.

Преыдущими исследователями [Жданова, 2010] подсчитан среднегодовой сток воды в озеро в целом. И хотя с восточного побережья в озеро впадает больше притоков, чем с западного, приток речных вод в Хубсугул здесь меньше и составляет 40 %, в то время как с западного побережья – 60 %. Изучение водного режима питания озера позволило сделать вывод, что большая часть терригенного материала, переносимого реками, поступает в северную часть бассейна и лишь незначительная часть – в среднюю и южную части. Поступление терригенного материала в озеро происходит за счет его сноса с площади водосбора реками, смыва со склонов, а также абразии берегов и дна. Перенос вещества в виде механической взвеси значительно превышает привнос растворенного вещества.

Формирование химического состава вод водотоков озера Хубсугул происходит за счет взаимодействия с устойчивыми к выщелачиванию горными комплексами неопротерозоя, представленными преимущественно магматическими и метаморфическими породами. Отличительный признак химического состава воды – преобладание HCO_3^- и Ca^{2+} над остальными ионами. Общая минерализация рек не превышает 200 мг/л. В водах всех рек сохраняется соотношение: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ для катионов и $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ для анионов. Величина pH изменяется от 7,15 до 8,45, геохимическая обстановка – окислительная (Eh от +320 до +490 мВ) [Атлас озера Хубсугул, 1989].

В изученных кернах обнаружены следы таких важных геологических событий, как смена «медленного» рифтогенеза на «быстрый» 5 млн. л. н., снижение скорости осадконакопления произошедшее 2,7 млн. л. н. и переход от плейстоценовых оледенений к голоцену наступивший 12 тыс. л. н. Состав донных отложений оз. Байкал определяется преимущественно гранитным источником сноса с восточного побережья, аналогичные породы залегают в бассейне озера Баунт. Источник сноса осадочного материала в оз. Хубсугул отличается

преобладанием метаморфических и карбонатных пород, что отражается на минеральном и химическом составе донных отложений озера.

2. ОСОБЕННОСТИ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР КАК ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ЗАПИСИ КЛИМАТА РЕГИОНА

Климатические события контролируются многими факторами, в том числе глобальными геологическими процессами, положением орбиты Земли относительно Солнца (циклы Миланковича) и космическими процессами (солнечной активностью и т.д.) [Bout-Roumazel et al., 1997, Зубаков, 2001, Кузьмин, Ярмолюк, 2006, Ярмолюк, Кузьмин, 2006, Desonie, 2008, и др.]. Всестороннее изучение донных озерных осадков потому и актуально, что позволяют выявить причины изменения климата и проследить особенности их проявления в отдельном регионе.

2.1 История изучения донных осадков озер Байкал и Хубсугул

Первое представление о грунте Байкала дают работы гидрографической экспедиции 1898-1903 гг. В последующий период до 1946 г. работы велись спорадически, попутно при биологических исследованиях. С 1947 г. Байкал входит в программу по комплексному изучению донных отложений и процессов седиментации ряда морей и крупных озер СССР, начинается систематическое изучение донных осадков, работы ведут Князева Л.М. [1957], Потрикеева Т.И. [1959], Выхристюк Л.А. [1970], Кочетков В.К. [1977]. Огромный фактический материал накоплен Голдыревым Г.С. [1971, 1982], им было проанализировано 1164 монолита отобранных во всех котловинах озера.

Систематическое изучение Прихубсугулья началось в 1950-1990 гг., оно включало в себя детальные и непрерывные многогодичные исследования, направленные на изучение сезонных процессов в рамках совместных российско-монгольских экспедиций. Исследование донных осадков озера Хубсугул проводилось в рамках Советско-Монгольской Хубсугульской экспедиции [Алтунбаев, Кулаков, 1977]. Были определены условия формирования химического состава вод, рН, Eh воды и растворенных в ней органических веществ. Установлено, что верхний слой осадков озера представляет собой

рыхлые глинистые илы, которые глубже сменяются плотными глинами. Кроме того, был сделан вывод о повсеместном присутствии в осадках карбонатов.

Наиболее полно и всесторонне озерные осадки стали изучаться после проведения проектов глубоководного бурения. Комплексом исследований осадков и наземных разрезов была реконструирована история климатических событий кайнозоя в Прибайкалье.

2.2 Климатические условия в Байкал-Хубсугульском регионе в позднем кайнозое

Развитие озер байкальской рифтовой зоны происходило длительное время. За время их жизни, как геологические события, так и климатические условия оказывали влияние на минеральный состав донных осадков.

Раннекайнозойский этап развития байкальской впадины (палеоген- ранний неоген) проходил в условиях субтропического климата [Белова, 1985, Воробьева и др., 1995]. На протяжении олигоцена – среднего миоцена наблюдается общее похолодание и иссушение климата. К середине миоцена (16,5–11,5 млн л.) средняя температура января составляла 0–6 °С. Происходило многократное чередование аридных и гумидных фаз, при общем усилении аридизации климата относительно более ранних этапов [Воробьева и др., 1995].

В позднем миоцене – раннем плиоцене (7–5,3 млн л.) изменения в палинокомплексах показывают дальнейшее постепенное похолодание и усиление аридизации в регионе [Воробьева и др., 1995].

Позднемиоцен-раннеплиоценовый (5,3 млн л.) период характеризуется повышенным температурным режимом относительно предшествующего и последующего этапов. Выделяют климатический оптимум плиоцена в период от 4,4 до 3,2 млн л., совпадающий с усилением аридизации климата [Воробьева и др., 1995].

Позднее 5 млн л. н. в Байкальском регионе происходит похолодание. Климат раннего плиоцена (5 млн л. - около 3,1 млн л.) был еще достаточно

теплым и умеренно-влажным, но уже к концу плиоцена он стал суровее, усилилась его континентальность [Белова, 1985].

Активизация тектонических движений и вулканизма в плиоценовое время привели к подъему горных хребтов (Хамар-Дабан) и возникновению орографических преград, что повысило континентальность климата как во всем байкальском регионе, так и особенно в Хубсугульской котловине [Белова, 1985, Жданова, 2011].

С раннего плейстоцена началось устойчивое похолодание и увеличение влажности климата. В среднем плейстоцене наступила эпоха ритмичного чередования ледниковых и межледниковых периодов глубокого похолодания [Williams et al, 1997].

В период от 1,5 до 0,98 млн лет существовал умеренно-холодный, влажный климат. Озеро Хубсугул с 1,05 до 0,6 лн. лет испытывало наименьшее количество регрессионных циклов, и уровень влажности в этот период был максимальным за последний 1 млн. лет [Федотов, 2007].

По результатам исследования хубсугульских осадков в период с 700 до 420 тыс. лет отмечается резкое усиление аридности и континентальности климата. Практически на всем протяжении этого периода в регионе сохранялся высокий уровень аридности, и озеро Хубсугул испытывало неоднократные регрессии [Федотов 2007].

Средний плейстоцен в Прихубсугулье был временем значительного (максимального) оледенения, которое имело полупокровный характер и охватывало высокие горы Северного и Западного Прихубсугулья. С оледенением, по-видимому, связано значительное снижение уровня озера Хубсугул. Террасовые уровни, датируемые средним плейстоценом, найдены на глубинах 20-120 м [Кривоногов, 2010].

Наиболее детальное согласование байкальской и морской палеоклиматических записей получено для эпохи Брунес, охватывающей последние 800 тыс. лет [Карабанов и др., 2000, Карабанов и др., 2001, Коллектив, 2000, Хурсевич и др, 2001, и др.]. В разрезе байкальских осадков этой эпохи

установлено чередование 10 богатых и 9 бедных створками диатомовых интервалов разреза (рис. 9). В морской палеоклиматической изотопно-кислородной записи этим интервалам соответствуют морские изотопные стадии или МИС - 10 теплых (нечетных) и 9 холодных (четных).

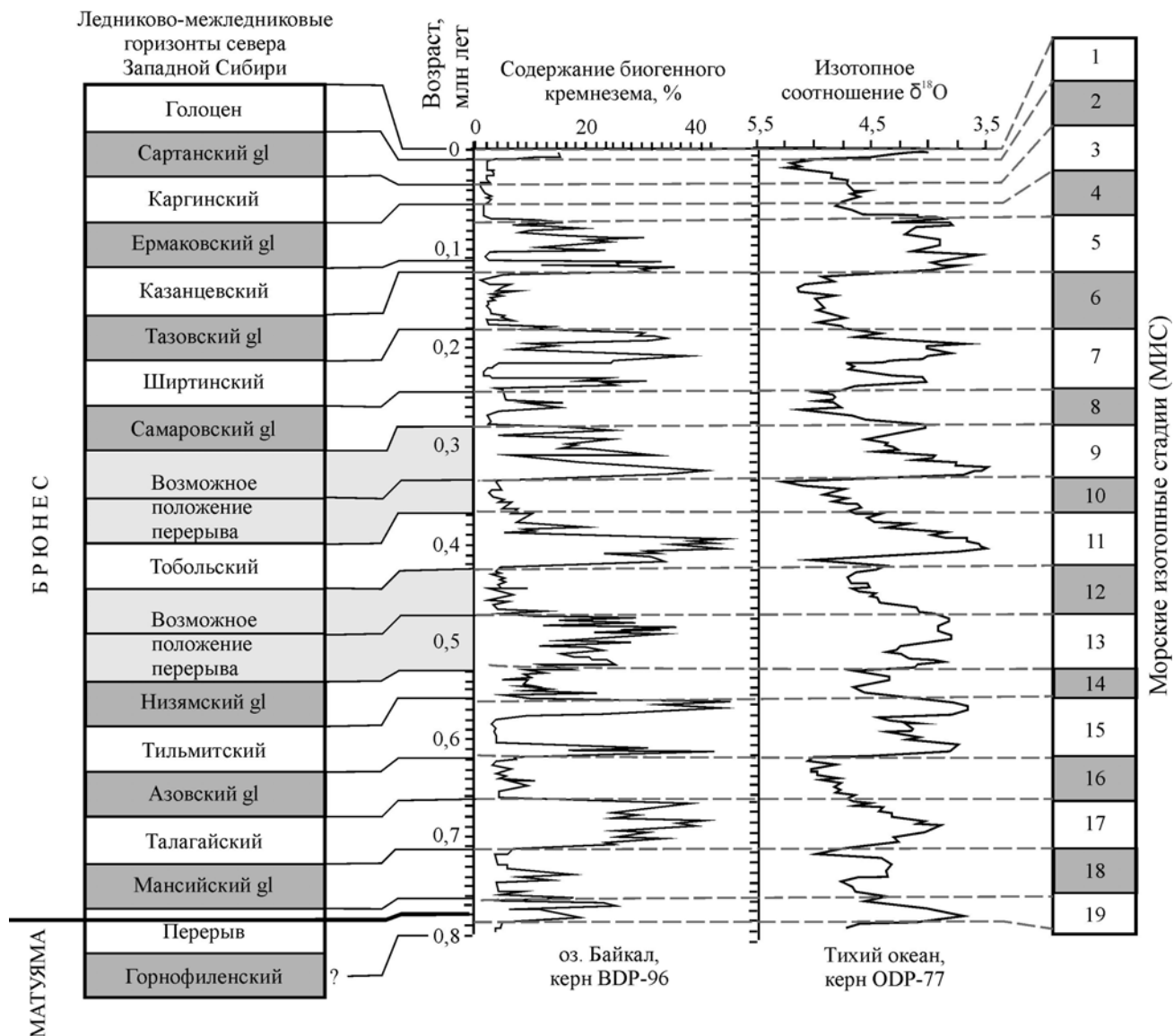


Рис. 9. Корреляция ледниково-межледниковых горизонтов на севере Западной Сибири с ледниково-межледниковыми отложениями байкальского осадочного разреза и морской изотопной стратиграфией [Карабанов и др., 2001].

Холодные стадии выделены по низким содержаниям биогенного кремнезема. В некоторых холодных интервалах отмечаются периоды незначительного потепления.

В среднем климат на протяжении 760-477 тыс. лет (18-13 стадии) характеризуется как умеренно-холодный, влажный до умеренно-влажного и умеренно-континентальный (Глобальные и региональные..., 2008). Один из наиболее продолжительных и глубоких межледниковых периодов плейстоцена наступил в интервале 425 – 370 тыс. лет (МИС-11). В начале периода климатические условия были близки к современным, к концу усилилась континентальность климата и снизилось увлажнение [Глобальные и региональные..., 2008, Безрукова, Летунова, 2001].

Пыльца и споры, обнаруженные в осадках интервала МИС-10 (370 – 334 тыс. лет), относятся к растениям, характерных для лесотундровой и тундровой зон [Shichi et al., 2007]. Этот период по океанической изотопной записи характеризуется как один из самых холодных в плейстоцене [Безрукова, Летунова, 2001, Глобальные и региональные..., 2008].

Переход от ледниковых условий стадии 10 к условиям влажного умеренно-холодного климата стадии 9 был довольно резким. Для МИС-9 (334 – 283 тыс. лет) характерны самые влажные климатические условия за весь плейстоцен [Безрукова, Летунова, 2001, Глобальные и региональные..., 2008].

Во время преимущественно холодного интервала МИС-8 (283 – 248 тыс. лет) в байкальских осадках зафиксировано кратковременное потепление. В этот период в северной части региона преобладала тундровая и лесотундровая растительность, в то время как на юге региона начинают широко распространяться хвойные леса [Shichi et al. 2007]. Этот пик тепла в байкальской записи коррелирует со среднесамаровским потеплением Сибири [Карабанов и др., 2001].

В начале стадии МИС-7 (248-185 тыс. лет) растительность свидетельствует об умеренно-холодном и влажном климате с широким распространением зоны мерзлоты [Глобальные и региональные..., 2008].

МИС-6 (185 – 130 тыс. лет) соответствует тазовскому оледенению сибирской стратиграфической шкалы. В период 225-100 тыс. лет происходило излияние большой группы щитовых вулканов Восточно-Тувинского нагорья,

основной объем этих вулканов слагают грубослоистые гиалокластиты, мощностью до 600 и более метров, что свидетельствует о наличии в этот период мощного ледникового покрова, как следствия глубокого похолодания во всей Сибири [Ярмолюк, Кузьмин, 2006].

Теплый климатический период, соответствующий МИС 5 (130-71 тыс. л.н.), в байкальской записи проявлен как интервал практически непрерывного накопления диатомово-алевритовых илов [Глобальные и региональные..., 2008]. В начале стадии выделяют непродолжительный эпизод среднеземского похолодания (122-123 тыс. лет), которое было вызвано изменениями в циркуляции водных масс Северной Атлантики [Коллектив, 2001]. В начале периода климат был влажный. Позже климат сменился на континентальный, умеренно-холодный, недостаточно влажный [Глобальные и региональные..., 2008]. Последовавший максимум казанцевского межледниковья (подстадия 5e) выделяется пиком содержания диатомовых и биогенного кремнезема.

Во время МИС-4 (71 – 57 тыс. л.н.) климат оставался холодным, аридным, резко-континентальным. Широкое распространение мерзлоты в условиях низкой летней инсоляции, маломощного снежного покрова способствовало деградации лесной растительности [Глобальные и региональные..., 2008].

Каргинское время (МИС-3) считается относительно теплым этапом внутри последнего ледниковья и из-за большой длительности называется мегаинтерстадиалом. Его возрастные пределы - 57-24 тыс. л. н. В байкальских осадках отложения этого времени представлены слоем алевритовых илов с диатомеями между бездиатомовых глин четвертой и второй изотопных стадий. В палинологической записи каргинское межледниковье характеризуется преобладанием степных сообществ и ландшафтов кустарниковых тундр [Глобальные и региональные..., 2008].

МИС-2 (24 – 11,7 тыс. л. н.) в сибирских климатических записях соответствует сарганскому оледенению. Максимум сарганского оледенения со среднегодовой температурой до -6 °С приходится на период 18 – 20 тыс. л. н.

Начало освобождения гор вокруг Северного Байкала ото льда отмечается 18-15 тыс. л.н. [Федотов 2007].

Отложения этого оледенения присутствуют в глубоководных байкальских осадках в виде слоя тонких «голубых» глин с примесью алеврита, песка, отдельных зерен гравия и гальки. На Академическом хребте, по данным изучения скв. ВDP-96-2, мощность сартанских глин составляет 30-50 см, а в Северной котловине достигает 10-30 м и более [Глобальные и региональные..., 2008]. В сартанское время Байкал превращался в приледниковое озеро, с седиментационными обстановками, типичными для приледниковых водоемов. Ледники, окружающие озеро, питали его терригенным обломочным материалом [Карабанов и др., 2001]. В растительности этого времени преобладали степные и тундровые ландшафты в условиях холодного резко-континентального климата с резко выраженным дефицитом атмосферных осадков и многолетней мерзлотой [Глобальные и региональные..., 2008].

Поднятые гравитационными трубками донные отложения оз. Хубсугул в основании соответствуют позднему плейстоцену (сартанскому оледенению). В ледниковых карбонатных глинах этого времени отсутствуют створки диатомей. Уровень озера предположительно был ниже современного, и вода в нем отличалась повышенной минерализацией. Анализ составов карбонатов позволил установить изменение климата Прихубсугулья с менее холодного и очень сухого на очень холодный и менее сухой на временном интервале 27 – 15 тыс. л.н. [Федотов, 2007, Жданова, 2011].

Повышение уровня озера Хубсугул происходило в эпохи потепления. В каргинское время (МИС-3) уровень был на 3-8 м выше современного. В конце позднего плейстоцена он соответствовал порогу стока в истоке р. Эгийн Гол +6 м. В голоцене уровень не поднимался выше +1-2 м. Доказательствами понижения уровня озера в позднем плейстоцене являются ледниковые отложения и склоновые накопления, достигающие изобат в 100 и 20 м, соответственно. Понижение уровня озера в среднем голоцене составило не менее 5 м. После этого

времени уровень озера колебался, но не превышал своего современного значения [Кривоногов, 2010].

Переходный этап между плейстоценом и голоценом выделяется в осадках озера Хубсугул по литологическим особенностям. Для осадков характерна тонкая слоистость, светло-серая окраска, повышенное содержание глинистой компоненты и отсутствие включений грубого материала. В этот период наблюдаются наиболее резкие колебания климата. Происходит постепенное повышение уровня озера [Наранцэцэг, 2007, Жданова, 2011].

Максимум увлажнения региона пришелся на период 9-7,4 тыс. л.н. Воды озера опреснились, прекратилась садка карбонатов, степные ландшафты сменились на лесостепные. В голоценовый период климат был нестабилен, озеро испытывало кратковременные регрессии, одна из крупных регрессий произошла 5.8 тыс. л. н. Сравнение хубсугульской летописи с глобальными морскими летописями показывает, что в хубсугульской летописи присутствуют все значимые эпизоды глобального климата. Однако, снижение интенсивности проявления потеплений и усиление континентальности и аридности в периоды похолоданий характерная черта климата этого региона [Федотов, 2007]. Для разделения голоцена используется периодизация на основе схемы Блитта-Сернандера (табл. 1) с уточнениями по [Roberts, 1998].

Таблица 1

Шкала периодизации голоцена и позднеледниковья Блитта-Сернандера
[Хотинский, 1977, Roberts, 1998]

Периоды	Климат	¹⁴ C возраст, л. н.	Калиброванный возраст, л. н.
Субатлантический	Прохладный и влажный	0-2500	0-2600
Суббореальный	Теплый и сухой	2500-5000	2600-5700
Атлантический	Теплый и влажный	5000-8000	5700-8900
Бореальный и пребореальный	Вначале прохладный и сухой, затем умеренно теплый	8000-10300	8900-11700
Молодой (поздний) Дриас	Холодный	10300-11000	11700-12900
Аллерёд	Теплый	11000-11700	12900-13600

Древний Дриас	Холодный	11700-12000	13600-14000
Бёлинг	Теплый	12000-	14100-14600

Резкое повышение температуры началось в позднеледниковое время около 11 тыс. л. н. [Безрукова и др., 1991]. Устанавливается прогрессирующее увеличение летней инсоляции, более глубокое протаивание мерзлоты, повышение летнего испарения. В Прибайкалье потепление голоцена отчетливо проявилось в активной деградации многолетнемерзлых пород в интервале 11800–11000 л. н. В бореальный период, несмотря на похолодание, Прибайкалье постепенно приобретает лесной облик. Около 10800–10500 л. н. в ландшафтах доминировали кустарниково-древесные сообщества из ольхи, березы и ивы с незначительной долей кедра, ели и сосны, а в интервале 10500–10000 л. н. начали формироваться таежные леса из пихты и ели, при широком распространении березовых лесов.

В интервале 9500–7000 л. н. наступил климатический оптимум голоцена, обусловленный общей перестройкой атмосферной циркуляции Северного полушария и усилением действия теплого и влажного североатлантического переноса воздушных масс.

Самым теплым, но умеренно влажным был интервал 7800–7000 л. н. В глобальном масштабе интервал 7000-6000 л.н. характеризовался высоким уровнем летней инсоляции в Северном полушарии, активным летним Азиатским муссоном и относительно высокими температурами. В конце атлантического периода около 6600–6000 л. н. климат был теплее современного, но увлажненность понизилась уже значительно.

С начала голоцена до 6500 лет в Прихубсугулье преобладала растительность, характерная для холодных, влажных почв и наблюдается снижение континентальности климата, возрастание уровня атмосферного увлажнения и повышение как зимних, так и летних температур [Prokopenko et al., 2007, Наранцэцэг, 2007, Жданова, 2011].

Следующий этап развития растительности – 6,3–5 тыс. л. н.: произошло сокращение ареала пихты и распространение сосны и березы. Такая смена

растительности свидетельствует об изменении климата в направлении потепления и аридизации [Глобальные и региональные..., 2008].

В кернах хубсугульских осадков отмечается слой терригенных осадков на глубине 22 см, соответствующих возрасту 5,8 тыс. л. н.. Предполагается, что они отражают снижение уровня озера вследствие аридизации региона. Это событие коррелирует с изменениями климата в Северном полушарии [Федотов, 2007].

Временной интервал от 5 до 4,1 тыс. л. н. определяется как благоприятный климат межледниковой эпохи. На рубеже 4400 л. н. начался период активной аридизации климата. Примерно 4200 л. н. отмечается экстремум похолодания суббореала, которое зафиксировано в разных регионах Евразии, в том числе и в Прибайкалье, где проявилось в усилении сезонной контрастности и континентальности климата. По изменениям растительности временной интервал от 4,1 до 3,3 тыс. л. н. характеризуется как кратковременное похолодание, а уже с 3,3 тыс. л. н. климат не претерпевал существенных изменений до настоящего времени [Белова, 1985].

Таким образом, различные признаки (палеоклиматические индикаторы) свидетельствуют о тренде похолодания климата Байкальского региона от миоцена к плейстоцену. В растительности региона наблюдается две перестройки растительных сообществ – на рубеже 2,8–2,5 млн лет и 1,6 млн лет. Климат голоцена также отличался неустойчивостью.

Интервал климатических сдвигов составлял 300–200 лет и менее. В то же время на фоне мелкомасштабной флуктуации климата существуют более крупные изменения, сопровождающиеся потеплением и похолоданием с интервалом 1,5–2,0 тыс. лет [Bond et al., 2001]. На фоне этих колебаний климата отмечается относительное потепление, достигшее максимального значения на интервале 3,5–2,5 тыс. л. н., соответствующем концу суббореального этапа (SB3) [Карабанов, 1999]. На основании результатов изучения торфяных отложений Прибайкалья выявлены оптимальные периоды голоцена по влажности 9,3–6,9 тыс. л. н. и температуре (последние 5,7 тыс. л. н.) [Безрукова и др., 2005].

Основной чертой природно-климатических изменений последних 20 тыс. лет было следующее. В период сартанского оледенения в водосборе озера развивался степной и горно-тундровый ландшафт, озеро имело низкий уровень и было бессточным, вследствие интенсивного испарения из озера и низкого уровня атмосферных осадков воды палео-озера были сильно осолонены.

Максимум увлажнения региона пришелся на период 9-7.4 тыс. л. н. Воды озера опреснились, прекратилось осаждение карбонатов, степной ландшафт сменился на лесостепной. В голоценовый период климат был нестабилен, и озеро испытывало кратковременные и неглубокие регрессии [Федотов, 2007].

2.3 Индикаторы климата в осадках: биогенные и абиогенные

Детальные реконструкции климатических изменений кайнозоя построены на основании изучения глубоководных океанических осадков. Основу такой летописи составляет изучение биогенных карбонатов и определение в них изотопного состава кислорода, что позволяет оценить температуру воды палеобассейна. К байкальским донным отложениям такой метод применить невозможно: малая минерализация и низкая температура воды приводит к тому, что в осадках биогенные карбонаты отсутствуют. В створках диатомовых водорослей изотопы кислорода изучены, только для молодых голоцен-позднеплейстоценовых интервалов [Кострова, 2006].

Поэтому наиболее доступный и информативный индикатор климата в байкальских и хубсугульских осадках – содержание створок диатомовых водорослей (или биогенного кремнезема), так как рубежи вымирания большинства видов диатомовых в озерах совпадают с границами ледниковых периодов, вызванных изменениями глобального и регионального климата [Коллектив, 2001, Мац и др., 2001, Выхристюк, 1980, Карабанов и др., 2000]. Межледниковые периоды, отвечающие теплым климатическим условиям, напротив, характеризуются высоким содержанием биогенного кремнезема (SiO_2bio).

Анализ данных по содержанию биогенного кремнезема в осадках выявил ряд недостатков. После отмирания диатомовых водорослей часть их створок растворяется, не достигнув дна [Выхристюк, 1980]. Содержание диатомей в озере зависит в том числе и от интенсивности процессов выветривания: водоросли используют для строения панцирей кремнекислоту, поступающую в воду при разложении растительных осадков. Длительный путь поступления кремнезема из почв в озерные воды, затем в створки диатомовых, не позволяет, оценить общую продуктивность озера, и точно определить возраст климатических изменений [Мац и др., 2001].

Палинологические данные из непрерывного датированного разреза донных отложений оз. Байкал позволили проследить историю развития растительности обширной территории юга Восточной Сибири на протяжении плиоцена, плейстоцена и голоцена и существенно скорректировать глобальную климатическую историю последних тысячелетий на континенте [Коллектив, 1998, Безрукова, Летунова, 2001, Белова, 1985, Воробьева, Мац, Шимараева, 1995]. Тем не менее, из-за различия пыльцевой продуктивности растений, степени летучести пыльцевых зерен, прочности их оболочки и т.д., полученные спорово-пыльцевые спектры отражают не предельно полную характеристику растительности на локальных уровнях и не всегда дают полную картину палеоклиматических изменений, нуждаясь в уточнении другими методами. Таким образом, холодные и теплые климатические эпизоды более мелких масштабов в пределах ледниковых и межледниковых периодов можно уточнить, согласовав палинологические и диатомовые записи с данными по химическому составу донных отложений.

Статистическая обработка состава донных плейстоценовых отложений скважины ВДР-98 дала возможность установить ряд петрогенетических особенностей накопления элементов в теплые и холодные климатические эпизоды [Кузьмин и др., 2014]. Установлено, что состав терригенной части байкальских осадков отличается от состава пород, преобладающих в водосборном бассейне. Для нее характерно более низкое содержание кремнезема, глинозема и калия, тогда как содержания кальция, магния и железа существенно выше. Эти отличия

наглядно обнаруживаются при сравнении состава терригенной части байкальских осадков с составом гранитоидов, наиболее широко представленных в водосборном бассейне (см. рис. 1). Поскольку на терригенную часть осадков оказывают влияние и другие породы водосборного бассейна, то возможно, что повышенное содержание железа, магния и кальция связано с влиянием на состав осадков амфиболитов и мраморов. Терригенная составляющая также отличается от разновозрастных песков, состав которых определяется ветровым переносом [Кузьмин и др., 2014], в то время как различия в содержании петрогенных элементов в осадках, накопленных в ледниковые и межледниковые периоды незначительны.

Микроэлементы, выделенные в осадках Академического хребта, позволяют установить отличия ледниковых и межледниковых интервалов. Ледниковые периоды характеризуются повышенными содержаниями Th, Ba, Rb, Cs, La, Ce, Nd, межледниковья – повышенными содержаниями U, Mo, Br, Eu, Tb, Yb, Lu. Такое распределение микроэлементов предполагает наличие двух разных источников поступления примесей в осадок. Первый источник (вероятнее всего, акцессорный минерал монацит) связан с нарастанием ледников в горах, окружающих озеро. Результатом этого является увеличение потока терригенного материала в ледниковые периоды и увеличение скорости осадконакопления. Второй источник (примесь) интенсифицируется в межледниковья и связан с размывом карбонатов о. Ольхон и Приольхонья и повышенным поступлением CO_2 в осадки. Основными примесями в этот период являются акцессорные минералы и аутигенные минералы, легко осаждающие U и Sr из воды [Гольдберг и др., 2001].

Подробно изучались элементы-индикаторы климата в осадках озера Хубсугул [Оюунчимэг, 2007, Наранцэцэг, 2007]. Ледниковые и межледниковые периоды в осадках оз. Хубсугул проявляются пиками содержаний разных групп элементов и ряда отношений элементов. Ледниковые периоды характеризуются повышенными содержаниями Ca, Sr и высокими отношениями Th/U, Ca/Ti и Sr/Ba, межледниковья – повышенными содержаниями U, Cu, Sb, W, Se и РЗЭ и

высокими отношениями Rb/Sr и U/Th. Позднеплейстоценовая карбонатная глина характеризуется сравнительно высокими содержаниями CaO и MgO, голоценовый диатомовый ил характеризуется высокими содержаниями SiO₂, Fe₂O₃ и MnO [Наранцэцэг, 2007]. Установлено, что по ряду элементов осадки центральной, северной и южной частей озера существенно отличаются. В северной части озера отмечается отсутствие реакции на климатические изменения у ряда элементов (например, Li, Tl, Pb, Co и др.), при этом появляются такие климаточувствительные элементы, как Fe, B, Cu и S. Такое различие может быть вызвано влиянием сноса терригенных пород с северо-восточного берега. Однотипными палеоклиматическими сигналами в осадках озера являются Zn, Ni, V, U, W, Y, содержание которых в межледниковых горизонтах кернов повышено по сравнению с горизонтами, относящимися к последнему оледенению, а также Ca, Sr, Mg, C_{неорг}, содержание которых, наоборот, существенно больше в ледниковых горизонтах [Оюунчимэг, 2007].

Важной частью комплексного подхода к палеоклиматическим реконструкциям является изучение вещественного состава осадочных толщ оз. Байкал, в том числе их глинистого компонента. К глинистым минералам следует относить природнодисперсные слоистые и слоисто-цепочечные алюмосиликаты, образующиеся преимущественно при химическом выветривании пород, а также при постседиментационном преобразовании донных отложений. Изучение кристаллической структуры глинистых минералов позволяет установить взаимосвязь процессов гипергенного минералообразования с климатическими эпизодами, соответствующими по возрасту исследуемым этапам осадконакопления [Солотчина, 2009, Мило, 1968].

Грубозернистые отложения формируются в периоды похолодания, когда преобладают процессы физической эрозии, в условиях теплого климата активизируются процессы химического выветривания, при которых образуются глинистые минералы. Их содержания в осадках определяются трудоемкими и времязатратными методами рентгенофазового и петрографического анализов. Поэтому климатические построения, основанные на результатах изучения

минерального состава, обычно выполняются на ограниченном числе проб. Примерами подобных исследований являются работы [Солотчина, 2009, Ghergari, Onac, 2001, Chaudhri, Mahavir, 2012].

Методом математического моделирования рентгеновских дифракционных (XRD) профилей в байкальских донных осадках были обнаружены глинистые минералы: иллит-сметтит, иллит, хлорит, мусковит, хлорит-сметтит, каолинит; и неслоистые – кварц и плагиоклазы (преимущественно альбит). В следовых количествах встречаются калиевый полевой шпат, амфибол [Кузьмин и др., 2000, Солотчина, 2009]. Установлено, что высокое содержание в осадках обломочных минералов мусковита, хлорита, а также плагиоклазов, свидетельствует о похолодании климата, а возрастание содержания глинистых минералов – иллитов и иллит-сметтитов, характерно для теплых климатических эпох.

Кроме того, предполагается, что увеличение содержания хлорита связано с физическим выветриванием метаморфических пород западной части водосборного бассейна. Восточная часть водосборного бассейна сложена преимущественно гранитоидами и поставляет большее количество иллита. Таким образом, отношение иллит/хлорит может быть индикатором влияния восточного или западного водосбора на осадконакопление в озере [Мюллер, Вологина, Штурм, 2001]. Влияние западного водосбора становится активным в холодные климатические эпизоды за счет появления и многократного разрастания горных ледников и увеличения количества поступающего терригенного вещества, что подтверждает роль хлорита как индикатора холодного климата.

Следовательно, рентгенофазовый анализ позволяет надёжно идентифицировать холодные и теплые климатические эпизоды. Однако большая мощность пробуренной толщи байкальских осадков (600 м) делает XRD-анализ высоко затратным. На данный момент по скважине BDP-96 проанализировано ограниченное число проб для верхних горизонтов байкальских осадков (не более 120) [Солотчина, 2009].

Таким образом, к настоящему времени установлено, что байкальские осадки наряду с диатомовой и палинологической записями, хранят в себе и

геохимические записи условий выветривания горных пород. Причем глинистые минералы отражают только климатические и геологические изменения, в отличие от живого вещества, независимы от видовых черт и особенностей эволюции сообщества живых организмов данного региона. Все это раскрывает ключевую цель работы – создание метода, позволяющего выполнять независимую экспрессную оценку минерального состава донных отложений с высоким разрешением и получить новые данные для характеристики условий природной среды Байкальского региона в позднем кайнозое.

2.4 Методы изучения минерального состава осадков

Изучение минерального состава терригенных глин и диатомовых илов байкальских донных осадков проводилось в исходных (нефракционированных) пробах методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и инфракрасной (ИК) спектроскопии в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Описание методики определения минерального состава байкальских осадков приведено в работах [Солотчина, 2005, Солотчина, 2009, Кузьмин и др., 2000]. Рассмотрим основные этапы исследований. На первом этапе работ из проб донных осадков удалялся биогенный кремнезем. Удаление биогенного кремнезема из предназначенных для моделирования образцов диатомовых илов с высоким его содержанием проводилось мягким выщелачиванием – обработкой 5 % NaOH в водяной бане в течение часа с последующим промыванием пробы в центрифуге и высушиванием при 60 °С.

Методом ИК-спектроскопии определялись неслоистые компоненты осадка (кварц и полевые шпаты). Минеральный состав глинистой части определялся рентгенофазовым методом. Определение смешанослойных алюмосиликатов осуществлялось с применением метода математического моделирования дифракционных профилей.

ИК-спектроскопия, или количественный анализ с помощью спектров поглощения основан на использовании законов поглощения света: количество поглощенной радиации пропорционально концентрации поглощающего вещества

в пробе. Описание метода применительно к байкальским осадкам приведено в работах [Солотчина, 2009, Солотчина, 2005]. Метод ИК-спектрометрии использовался в основном для определения неслоистых компонентов (кварц, плагиоклазы) байкальских осадков, которые впоследствии использовались для вычисления глинистой части осадка. С помощью набора стандартных образцов заданного состава устанавливалось количество неглинистых минералов в осадке – кварца и полевых шпатов, которое суммировалось с известным содержанием биогенного кремнезема. Вычитанием полученной суммы из 100 % определялось общее количество глинистых минералов – иллита, хлорита, иллит-сметкита, смешанослойных фаз и каолинита. Точность метода ограничена несовпадением кристаллохимических параметров минералов (главным образом плагиоклаза), входящих в состав исследуемых осадков, и тех, что используются для приготовления стандартов. Несмотря на перечисленные недостатки, метод дает достоверную информацию об относительных количествах глинистого вещества в ряду проанализированных проб.

Основным методом изучения минерального состава осадочных отложений является рентгеновский дифракционный анализ. Для изучения донных байкальских осадков были приготовлены ориентированные препараты плотностью 20 мг/см^3 из нефракционированных проб нанесением водной суспензии на стеклянную подложку ($2,5 \times 2,5 \text{ см}$) и высушиванием при комнатной температуре. Препараты для моделирования дифракционных профилей насыщались этиленгликолем в течение суток в боксе. Съемка образцов выполнена на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_α , графитовый монохроматор, шаг сканирования $0,05^\circ$ по 2Θ). Для фазового анализа экспозиция в точке составляет 10 сек., при съемке для моделирования спектров – 32 сек. Для детального изучения изменения составов карбонатов съемка проводилась в области от 28 до 32° по 2Θ с шагом сканирования $0,02^\circ$ по 2Θ [Солотчина, 2009, Кузьмин и др., 2000].

Существуют значительные трудности в проведении рентгенографического анализа осадков, содержащих смешанослойные глинистые минералы. Дифракционные спектры таких образцов крайне невыразительны, имеют низкие интенсивности линий, высокий фон.

Э. П. Солотчиной разработан метод математического моделирования рентгеновских дифракционных профилей глинистых минералов, в том числе смешанослойных образований, базирующийся на расчете интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины, анализе соответствия теоретического и экспериментального профилей и процедурах оптимизации модельных параметров алгоритмами нелинейного программирования. Метод является эффективным инструментом определения кристаллохимических и структурных характеристик, количественных соотношений слоистых фаз в многокомпонентных глинистых породах [Солотчина, 2005]. Он успешно применяется в мировой практике для интерпретации дифракционных спектров слоистых силикатов. В рамках метода были рассчитаны рентгеновские дифракционные спектры для возможных структурных моделей двухкомпонентных смешанослойных систем [Солотчина, 2005].

Расчет полного рентгеновского дифракционного профиля поликомпонентных образцов глинистых минералов, среди которых важное место занимают смешанослойные образования, в частности иллит-сметиты (как это имеет место в байкальских осадках), представляет собой многопараметрическую задачу. Поэтому даже в случае достаточно хорошего совпадения с экспериментом возникает вопрос достоверности и однозначности определения искомых параметров. В работе [Кузьмин и др., 2014] описан алгоритм решения таких задач, основанный на анализе соответствия теоретического и экспериментального профилей и оптимизации параметров методами нелинейного программирования. В случае многокомпонентных систем оценка степени близости экспериментального и теоретического профилей проводится вычислением коэффициентов корреляции в скользящих окнах разного диаметра.

Следует отметить, что данные XRD-анализа слабо согласуются с данными химического состава осадка, что связано в первую очередь с методом представления итоговой информации рентгенофазового анализа. Минералогические исследования донных осадков проведены только для некоторых верхних интервалов. Поскольку изучение XRD-методом всего 600-метрового керна байкальских осадков нецелесообразно, полученные данные были использованы для разработки алгоритма, позволяющего по химическому составу осадков реконструировать минеральный состав.

2.5 Минералогия донных отложений озер БРЗ

Исследование минерального состава глубоководных осадков озера Байкал началось в 50-х годах прошлого столетия. Установлено, что слоистые силикаты являются главными компонентами терригенной составляющей гемипелагических осадков озера Байкал.

Методом рентгеновского дифракционного моделирования изучены осадки из скважин BDP-93, BDP-96, BDP-98, st.24GC. В осадках выделяют иллит, иллит-сметтит, хлорит, хлорит-сметтит, мусковит и каолинит. Среди неслоистых минералов диминируют кварц и плагиоклаз, представленный преимущественно альбитом [Солотчина, 2009].

Просмотр качественного гранулометрического состава в сфер-слайдах верхних слоев байкальских осадков подтверждает преобладание таких минералов легкой фракции в осадках, как кварц, плагиоклазы, калишпаты и слюды [Вологина, 2012, Вологина, Кулагина, 2014, Акулов, Машук, Акулова, 2015].

Различия в характере седиментации на Селенгино-Бугульдейской перемычке и Академическом хребте мало отражаются в количестве слоистых силикатов, поступающих в осадок. Диапазон изменения их содержания в пересчете на терригенную часть осадка составляет: 58,2-72,8 % в керне BDP-93-2, 56-76 % в керне BDP-96-2 [Солотчина, 2009].

Качественный минеральный состав терригенной составляющей осадков озера Баунт определен в ИГХ СО РАН методом рентгеноструктурного анализа на

порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Germany). Исследовались высушенные порошковые образцы из разных частей керна (глубина 2, 15, 59 и 117 см). Образцы имеют идентичный качественный минеральный состав. Уверенно определяются следующие минералы и минеральные виды: кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит и кордиерит. Карбонатных минералов не обнаружено [Безрукова и др., 2017].

В минеральном составе хубсугульских осадков обнаружены слоистые силикаты, карбонаты, кварц и плагиоклаз, часто в небольших количествах присутствует амфибол и калиевый полевой шпат. В некоторых горизонтах отмечается незначительное количество гипса. Минеральный состав осадков изучался методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и ИК-спектроскопии [Солотчина, 2009]. Неслоистые минералы представлены кварцем, плагиоклазом, карбонатами и небольшим (1-2 %) количеством амфибола. В илах верхнего слоя карбонаты не установлены (лишь иногда отмечаются их следы), в ледниковых отложениях они являются важной компонентой осадка. В нижних частях керна карбонаты представлены тремя фазами: магнезиокальцитом, кальцитом и доломитом. Максимальное их содержание (16,8 %) обнаруживается на глубине 174 см, причем преобладает магнезиокальцит ($(Ca,Mg)CO_3$). Начиная с глубины 110 см по 52 см включительно, выявлены только две разновидности карбонатов - это, в основном, кальцит с примесью доломита. Плагиоклаз в осадках кислый, его ИК-спектр идентичен альбиту. Доля слоистых силикатов в илах составляет в среднем 70 % минеральной части осадка, в ледниковых глинах – 50 %. Ассоциация глинистых минералов аналогична байкальской - это смешанослойные иллит-сметтиты, мусковит, иллит, хлорит, хлорит-сметтиты и каолинит [Солотчина, 2009].

Моделирование XRD профилей карбонатов показало, что наиболее распространены в осадках кальцит и Mg-кальциты различной степени магнезиальности. Последние принято делить на низкомагнезиальные с содержанием $MgCO_3$ менее 4-5 мол. % и высокомагнезиальные – 5-30 мол. % $MgCO_3$ при сохранении кальцитовой структуры. В ряде интервалов

хубсугульского разреза присутствует моногидрокальцит. Этот минерал является метастабильным и долгое время считался редким в природных условиях, однако все чаще его обнаруживают в разнообразных природных средах, в том числе в озерных осадках. Диапазон образования моногидракальцита довольно широк, однако при наличии высокой карбонатной щелочности раствора обязательными являются повышенные значения Mg/Ca отношения (≥ 1), величина pH > 8.1 [Солотчина и др., 2008].

2.6 Структурные особенности глинистых минералов как индикаторов изменения природной среды

Взаимосвязь между кристаллической структурой и условиями образования минералов позволяет использовать глинистые минералы как индикаторы палеоклимата. Часть слоистых силикатов изучаемых озерных осадков образовались в эндогенных условиях и несутся в озеро с обломочным материалом (мусковит, хлориты), часть – продукты выветривания и фиксируют в структуре особенности протекания процесса (иллиты, иллит-сметиты, каолинит).

Основными структурными элементами слоистых силикатов являются кремнекислородные тетраэдры и алюмо- или магний-кислородные октаэдры, которые, соединяясь через общие анионы кислорода, образуют двумерные тетраэдрические и октаэдрические сетки. Последние, в свою очередь, формируют пакеты с частичной или полной нейтрализацией электростатических сил связи [Солотчина, 2009]. Среди слоистых силикатов выделяются минералы с простыми и сложными сетками. Рассматриваемые нами минералы (слюды, хлориты, каолинит, смешанослойные алюмосиликаты) сложены простыми сетками, в которых тетраэдры лежат в одной плоскости, обращены в одну сторону и формируют в плоскости шестичленные кольца (рис. 10).

Простые сетки в структурах силикатов группируются вместе со слоями октаэдров в пакеты типа 1:1 и 2:1 (по соотношению тетра- и октаэдрических слоев) [Булах, Золотарев, Кривовичев, 2014]. В двухслойном пакете (структурный тип 1:1) попарно связаны между собой тетраэдрические и октаэдрические сетки.

Часть свободных зарядов октаэдрической сетки нейтрализуется ионом водорода, образуя гидроксил [Солотчина, 2009]. При частичном замещении в тетраэдрах таких структур Si на Al, т. е. при составе типа $Si_{1-x}Al_x$, где $x > 0$, возникающий отрицательный тетраэдрический заряд компенсируется зарядом октаэдрических сеток. Вследствие этого катионы Al располагаются в тетраэдрах ближе к вершинным атомам O, т. е. приближаются к «немостиковым» анионам для компенсации их валентности [Котельников, Конюхов, 1986].

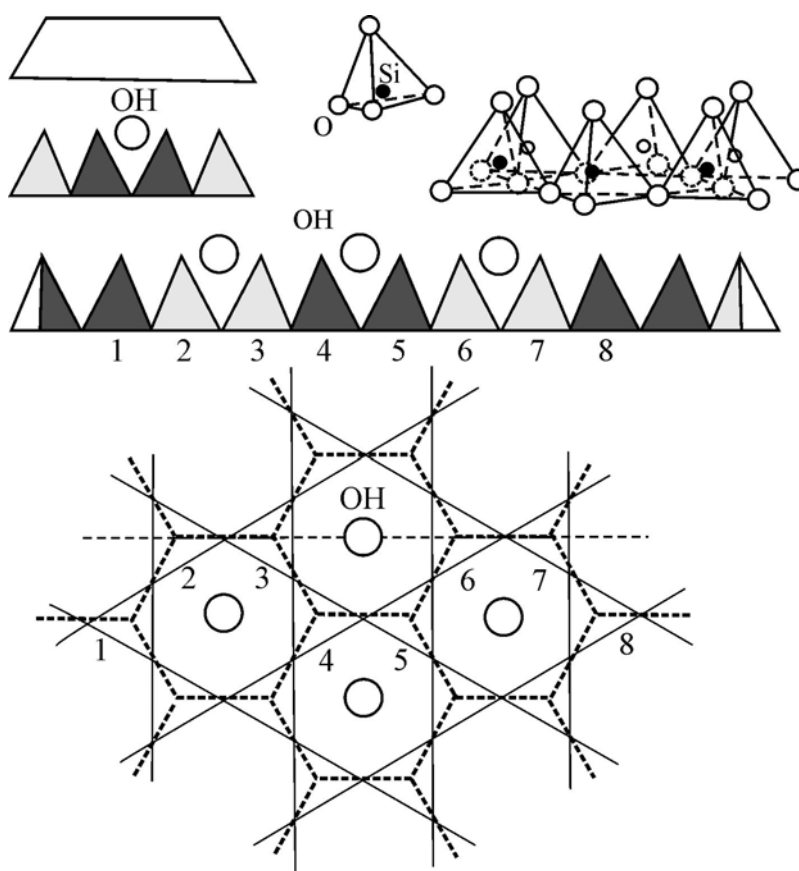


Рис. 10. Расположение кремнекислородных тетраэдров в силикатах слоистой структуры [Бетехтин, 2007, Солотчина, 2009].

В трехслойном пакете (структурный тип 2:1) октаэдрическая сетка располагается между двумя тетраэдрическими сетками, связь между которыми осуществляется общими ионами кислорода. Катионы в зависимости от валентности заполняют октаэдрический слой либо по бруситовому (триоктаэдрические минералы), либо гиббситовому (диоктаэдрические минералы) мотивам. Для слоистых силикатов типа 2:1 характерен изоморфизм в тетраэдрах

Si^{4+} на Al^{3+} и в октаэдрах R^{3+} на R^{2+} (диоктаэдрические слои), R^{2+} на R^{3+} (триоктаэдрические слои), где R – октаэдрический катион. Эти замещения нестехиометричны, неуравновешенные валентности используются для объединения пакетов между собой при помощи крупных ионов-компенсаторов, в качестве которых чаще всего выступают K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} или бруситовый слой $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Одним из важных свойств слюд является возможность выноса из их структуры межслоевых катионов, особенно K, с заменой их на Na, Ca и Mg и молекулы воды. Кроме того, у частично гидратированных слюд между слоями может, вероятно, находиться гидроксоний – H_3O^+ [Котельников, Конюхов, 1986]. В донных отложениях озер байкальской рифтовой зоны из группы слюд наиболее широко встречается мусковит.

Мусковит среди минералов группы слюд пользуется широким распространением. В качестве породообразующего минерала он входит в состав некоторых интрузивных горных пород, встречается в гранитных пегматитовых жилах, в метаморфических горных породах. При процессах выветривания мусковит обладает относительной химической стойкостью и часто образует в россыпи. В условиях интенсивного химического выветривания мусковит способен переходить в более богатые водой гидрослюды – гидромусковиты, а в растворах с высокой pH в каолинит [Бетехтин, 2007]. Классическая стехиометрическая формула мусковита записывается как $\text{KA}l_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, что соответствует химическому составу $\text{K}_2\text{O} - 11,8 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 38,5 \%$, $\text{SiO}_2 - 45,2 \%$, $\text{H}_2\text{O} - 4,5 \%$ [Бетехтин, 2007]. Мусковит относится к диоктаэдрическим минералам, у него заполнены катионами две трети октаэдрических положений, причем октаэдрическая сетка заселена только атомами алюминия. В хорошо окристаллизованных слюдах $\frac{1}{4}$ часть атомов кремния в тетраэдрах замещена атомами алюминия, и отрицательный заряд уравнивается ионами калия [Солотчина, 2009].

Минералы группы хлоритов, также обнаруженные в озерных осадках, во многих отношениях напоминают слюды (семейство 2:1:1 или 2:2). К семейству

хлоритов относятся слоистые минералы переменного состава от $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ до $(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{OH})_3$ с замещениями типа $3(\text{Mg},\text{Fe}^{2+}) - 2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})$ в октаэдрических слоях. Хлориты имеют один и тот же общий для них структурный каркас. Их структура состоит из чередующихся слюдо- и бруситоподобных слоев. Вследствие замещения Si^{4+} на Al^{3+} слюдяной слой получает отрицательный заряд, который уравнивается положительным зарядом бруситового слоя, обусловленным замещениями Mg^{2+} на Al^{3+} . На элементарную ячейку приходится два бруситоподобных и два слюдоподобных слоя [Лазаренко, 1971, Солотчина, 2009]. Замещения в тетраэдрических сетках находятся в пределах от Si_3Al до Si_2Al_2 , а замещения в октаэдрических сетках – от Mg_5Al до Mg_4Al_2 , причем Fe^{2+} и Mn^{2+} могут частично замещать Mg^{2+} , а Fe^{3+} , Cr^{3+} - Al^{3+} [Солотчина, 2009].

Хлориты широко распространены в природе. Они преимущественно образуются в условиях низкотемпературной гидротермальной деятельности, Mg-Fe- и Fe-Mg-хлориты встречаются как в осадочных, так и в осадочно-метаморфических породах [Котельников, Конюхов, 1984]. Увеличение содержания Fe в хлоритах снижает температуру их устойчивости. При выветривании особо неустойчивы хлориты, содержащие Fe^{2+} . Остальные хлориты постепенно гидролизуются. Общая схема процесса выветривания: хлорит – гидратированный хлорит – монтмориллонит, галлуазит, каолинит (часто с образованием смешанослойных минералов) [Годовиков, 1983]. Неустойчивость хлоритов и их генезис в метаморфических породах позволяют отнести эту группу минералов к индикаторам холодного климата. Так, в морских осадках большое количество хлоритов свидетельствует о ледниковых условиях осадконакопления [Thiry, 2000].

Составной частью большинства глин является каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$). В структуре каолинита кремнекислородные тетраэдры (алюминий в них не участвует) тремя вершинами связаны в слой обычной шестиугольной сетки. Вершины кремнекислородных тетраэдров направлены в одну сторону – к середине структурного элемента, образованного кремнекислородными

октаэдрическими слоями. В слое атомов, который является общим для октаэдрических и тетраэдрических групп, две трети атомов разделяются кремнием и алюминием, вследствие чего в этих положениях могут быть атомы О, но не групп ОН. Каолинит в главной массе образуется в условиях выветривания изверженных и метаморфических горных пород, богатых алюмосиликатами. Этот процесс образования минерала происходит под влиянием H_2O и CO_2 . Щелочи при этом вместе с частью SiO_2 и щелочных земель в виде карбонатов выносятся. В морских осадках каолинит отмечается в зонах тропиков [Thiry, 2000].

В глинах обнаружены слюдо- или хлоритоподобные минералы - гидрослюды, отличающиеся тем, что в их составе участвует меньшее количество связующих межслоевых катионов, но зато в существенных количествах присутствуют связанные молекулы H_2O , легко удаляющиеся при нагревании. Под гидрослюдой следует понимать минерал, структура которого состоит из трехэтажных алюмосиликатных слоев, содержащих также Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg и Mn [Котельников, Конюхов, 1986]. Указанные слои в основном жестко соединены калием, однако до 20 % их могут иметь лабильные межслоевые промежутки. Последнее обусловлено тем, что, по сравнению с собственно слюдами, гидрослюда характеризуется некоторым дефицитом указанного катиона. Вытеснение калия или натрия из слюд в процессе выветривания освобождает валентные связи, в результате чего алюминий переходит из четверной координации в шестерную. Освобожденные валентности компенсируются заменой кислорода гидроксилом. Ион калия замещается при этом ионом оксония $[H_3O]^+$. Гидрослюды обычно отличаются от слюд меньшей степенью замещения Si^{4+} на Al^{3+} , уменьшением количества межслойных катионов (в частности, калия) и частичным замещением в них калия кальцием, магнием и оксонием. Дальнейшее изменение гидрослюд в связи с потерей щелочей приводит к образованию монтмориллонитов [Лазаренко, 1971].

Гидрослюды преимущественно возникают при процессах выветривания изверженных пород и пегматитов за счет содержащихся в них слюд или слюдообразных минералов. Они возникают также вследствие изменений вблизи земной поверхности других силикатов (например, полевых шпатов). Во всех

случаях необходимым условием их существования является наличие среды, богатой водой. Химический состав подобных минералов непостоянный: меняются содержания катионов, связывающих пакеты, и H_2O .

Термин «иллит» как название минералов группы слюд глинистой размерности при изучении аргиллитизированных пород согласно рекомендации Номенклатурного комитета используется как для описания всей группы высокодисперсных слюдистых минералов осадочных пород, так и для характеристики определенной минеральной разновидности этой группы [Солотчина, 2009]. Формула иллита как минерального вида может быть записана как $K_{<1}Al_{<2}[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot H_2O$ [Бетехтин, 2008], или $K_{0.75}(Al_{1.75}Re^{2+}_{0.25}(Al_{0.5}Si_{3.5})O_{10}(OH)_2$, где Re^{2+} - это Fe^{2+} , Ca, Mg [Солотчина, 2009]. В большинстве случаев иллит представляет продукт частичного гидролиза мусковита и в ряде случаев при этом появляются смешаннослойные иллит-мусковитовые образования, к которым в большинстве случаев и применяется название гидромусковит [Бетехтин, 2008].

Кристаллическая структура иллита мало отличается от структуры мусковита и представляет собой несколько разрыхленную укладку слюдяных пакетов с недостатком катионов как в межслоевом промежутке, так и в гиббситовом октаэдрическом слое. Межслоевое пространство, частично освобожденное от катионов, занимают молекулы воды, отчасти, возможно, ионы гидроксония H_3O^+ [Бетехтин, 2008]. Иллиты характеризуются низкой степенью замещения Si^{4+} на Al^{3+} , в них часто лишь 1/6 часть атомов кремния замещена алюминием. Поэтому молярное отношение кремнезема к глинозему для иллитов является более высоким, чем для хорошо окристаллизованных слюд. Около 1/8 октаэдрических катионов содержится в виде Mg^{2+} или Fe^{2+} . Межслоевые катионы K^+ частично могут быть замещены другими катионами, такими как Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ [Солотчина, 2009].

Иллит часто обнаруживается в почвах, образующихся на месте кислых и средних по составу изверженных горных пород, в ассоциации с монтмориллонитом и другими минералами [Бетехтин, 2008].

Монтмориллонитами называют диоктаэдрические богатые алюминием смектиты, у которых величина октаэдрического отрицательного заряда превышает величину тетраэдрического некомпенсированного заряда [Дриц, Коссовская, 1990]. Общая формула монтмориллонита - $(Mg_{0,33}Al_{1,67})[Si_4O_{10}][OH]_2*[Na_{0,33}(H_2O)_4]$ [Бетехтин, 2008], или $(M_xnH_2O)Si_4(Al_{2-x}Mg_xFe^{2+})O_{10}(OH)_2$, где М - катионы Ca, Mg, Na и др., а х меняется от 0,1 до 0,6 [Солотчина, 2009].

Смектиты (семейство 2:1) – высокодисперсные глинистые минералы, обладающие ярко выраженной способностью к внутрикристаллическому набуханию. Структура смектитов представляет собой совокупность алюмосиликатных слоев, разделенных межслоевыми промежутками, которые заполнены молекулами воды и обменными катионами. Характерной особенностью смектитов является то, что в их структуре между трехэтажными слоями находятся молекулы воды, число слоев которых зависят от природы обменного катиона, его валентности и ионного радиуса, относительной влажности и ряда других факторов [Дриц, Коссовская, 1990].

В самых разнообразных геологических обстановках широко распространены смешанослойные глинистые минералы, которые можно рассматривать как пример проявления в природе одномерного порядка-беспорядка. Смешанослойными называются минералы, в структуре которых в разных соотношениях с той или иной степенью порядка чередуются слои разного типа. Наиболее часто встречаются смешанослойные глинистые минералы, структура которых образована совокупностью 2:1 слоев, разделенных разными по природе и составу межслоевыми промежутками,

По способу чередования слоев смешанослойные минералы делятся на три основные группы:

- 1) неупорядоченные разности, в которых чередование слоев осуществляется случайным образом;
- 2) частично упорядоченные (нерегулярные) разности, в которых чередование слоев разного типа осуществляется с некоторой степенью упорядочения;

3) упорядоченные (регулярные) разности, которые характеризуются строгим периодом вдоль нормали к слоям [Солотчина, 2009].

В особенностях структуры и состава смешанослойных минералов находит отражение динамика изменения физико-химических условий отдельных стадий того или иного геологического процесса. Это связано с тем, что смешанослойные минералы нередко представляют собой промежуточное звено в ряду стадийных преобразований одних слоистых силикатов в другие. Возможность такого рода трансформаций в значительной степени предопределена самой природой слоистых силикатов, у которых силы связи между атомами в пределах слоя существенно выше, чем между слоями. Поэтому межслоевые промежутки глинистых минералов (иллитов, смектитов, хлоритов и т. д.) - наиболее слабое звено, с которого и начинается всякое твердофазное трансформационное превращение слоистых силикатов. Являясь наиболее чувствительными к изменениям внешней среды, эти межслои могут сравнительно легко преобразовываться из одного структурного типа в другой без радикальной перестройки всей структуры в целом [Srodon, 1999, Солотчина, 2009].

Преобладающие породы байкальского водосборного бассейна – гранитоиды. По кислым породам наблюдается следующий профиль кор выветривания. В нижней части профиля выветривания развита, главным образом, гидрослюда, ассоциирующая с монтмориллонит-гидрослюдистой смешанослойной фазой. В верхах разреза преобладает каолинит. В нижней части коры выветривания метаморфических пород (амфиболиты, роговообманково-плагиоклазовые кристаллические сланцы, биотит-роговообманковые кристаллические сланцы, роговообманковые плагиогнейсы и т. д.) развиваются хлорит и монтмориллонит (нонтронит), что обуславливает их зеленую окраску. В верхах элювиальной толщи образуются каолинит и гётит [Котельников, Конюхов, 1984].

При переносе аллотигенного глинистого материала наряду с общим повышением его дисперсности, в зависимости от пресноводной или морской среды, происходит также либо вынос части структурных (Mg, Fe, Al, Cr, Li) и межслоевых катионов (Ca, Mg, H, Na, K, Al, Fe³⁺, NH₄), либо сорбция некоторых

катионов из водной среды. В катионном составе пресных вод преобладает в основном Са, которым последовательно обогащаются переносимые ими глинистые минералы. В общем виде к катионному обмену относятся следующие три группы реакций.

В первую группу могут быть объединены изоморфные замещения катионов в октаэдрических сетках структуры слоистых силикатов, определяющие возникновение либо отрицательного (в структурах диоктаэдрического типа), либо положительного (в структурах триоктаэдрического типа) заряда.

Вторая группа включает замещения Si на Al в тетраэдрических сетках, которые вносят наибольший вклад в общую величину отрицательного заряда силикатных слоев. На стадии переноса аллотигенного материала в пресной воде эти замещения протекают при низких значениях pH, что благоприятствует обогащению октаэдрических позиций структуры глинистых минералов трехвалентными катионами (главным образом, за счет выноса Mg и окисления Fe^{2+} с удалением избытка Fe^{3+}), а также уменьшению содержания Al в тетраэдрических позициях.

Третья группа реакций связана с обменом катионов на поверхности силикатных слоев. Среди реакций этой группы принципиально различное значение имеют катионные замещения на поверхности, в том числе на боковых гранях кристаллов (в местах оборванных межатомных связей) и в межслоевых промежутках. Поэтому такие замещения относятся обычно к катионному обмену соответственно первого и второго типа. Катионный обмен первого типа контролирует лишь процесс агрегации – дезагрегации глинистых минералов [Котельников, Конюхов, 1984].

Таким образом, особенности химического состава глинистых минералов отражают особенности протекания процессов выветривания. Основной метод их изучения – рентгенофазовый, представляющий информацию в виде рентгенограмм, по пикам которых идентифицируются минералы. Полученную таким образом информацию сложно согласовать с химическим составом и вывести однозначную стехиометрическую формулу. Одним из способов отражения

химического состава глинистых минералов является описание его с помощью модели твердых растворов. Такая форма записи используется при физико-химическом моделировании минерального состава донных осадков.

В палеоклиматических реконструкциях используются различные методы. Так, ландшафтная и растительная изменчивость устанавливается по палинологическим спектрам, продуктивность озера определяется по наличию и видовому разнообразию диатомовых створок. Однако геологические факторы записаны в минеральном составе и проявляется в ассоциации глинистых минералов, обладающих слоистой структурой, затрудняющей их диагностику. Поэтому анализ особенностей минерального состава озерных осадков позволит решить ряд палеоклиматических задач. Уже на первом этапе удалось обнаружить основные известные события – похолодание в Азиатском регионе около 5 млн л. н., резкое изменение климата, произошедшее 2,7 млн л. н. [Глобальные и региональные, 2008]. В осадках четко проявляются следы ледниковых и межледниковых периодов в Сибири, хорошо прослеживается переход от плейстоцена к голоцену, а также выявлен голоценовый оптимум (7000-6000 л. н.). Применение новых методов и подходов позволит получить новые сведения как для изученных байкальских разрезов, так и для новых объектов. Поэтому следующим этапом должна стать разработка методов расчета минерального состава донных отложений по химическому составу.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Взаимосвязь минерального и химического составов горных пород давно установлена, поэтому попытки создать программное обеспечение, позволяющее реконструировать минеральный состав осадочных пород по химическому составу осадков, предпринимались неоднократно.

Основы метода пересчета химического состава пород на нормативные минералы осадочных пород были предложены еще в 1923 г. А. Холмсом [Holmes, 1923] и впоследствии усовершенствованы В. Наревски [Narebski, 1962]. Главными стандартными минералами озерных отложений в этом методе принимаются глинистые минералы, полевые шпаты и кварц. СаО пересчитывается на содержание карбонатов, MgO – на хлорит. Всего в породе определяются содержания таких минералов, как кварц, альбит, анортит, каолинит, лимонит и кварц. С алгоритмом расчета можно ознакомиться в [Ефремова, Стафеев, 1985]. Отметим, что такой способ расчета является оценочным.

Подход расчета нормативных минералов из химического состава пород использован для создания различных программ. Например, программа «Minlith» [Rosen, Abbyasov, 2003]. В ее основе лежит алгоритм, содержащий большое количество арифметических операций. Каждая операция решает уравнения, выделяющие основные оксиды в возможные нормативные (ожидаемые) минералы. Последовательность операций определяется из эмпирических зависимостей на основе изучения многочисленных эталонных образцов. Погрешность расчетов «Minlith» статистически оценивается в пределах 5–15 %.

Принципиально новым подходом к реконструкции минерального состава донных осадков по химическому является физико-химическое моделирование процессов химического выветривания, протекающих в ледниковые и межледниковые периоды методами равновесной термодинамики.

Расчет минерального состава озерных осадков выполнен методом физико-химического моделирования, основанным на минимизации свободной энергии.

Этот подход разработан И. К. Карповым [1981] и реализован в универсальном программном комплексе «Селектор» [Чудненко, 2010].

В термодинамическом смысле состояние в системе выветривания определяется температурой, давлением и содержанием компонентов в породе и фильтрующемся растворе, то есть валовым химическим составом системы. Эти три главных фактора определяют остальные параметры. Климат – это, прежде всего, температура и количество влаги - факторы, контролирующие тепловой и газовый режим атмосферы и почв, и, в конечном итоге, все метеорологические процессы, от которых во многом зависят минералогическая направленность и масштаб выветривания. Тектонический режим проявляется через рельеф, который, в свою очередь, определяет скорость фильтрации воды, а, следовательно, время соприкосновения воды с породой, что не может не отражаться на химическом составе растворов, циркулирующих в зоне выветривания [Кашик, 1978].

Важным этапом моделирования является правильная постановка задачи. Компьютерная программа идентифицирует ошибки в постановке задачи и в исходных данных, а исследователь принимает соответствующие действия к их исполнению. При прочих равных условиях эффективность физико-химического моделирования в первую очередь зависит от умения сформулировать вопросы, ответы на которые увеличивают прежние знания о природных процессах.

Если физико-химическая модель адекватно отражает природный процесс, а исходные термодинамические данные надежны, то разработанный нами подход позволит получить новую информацию о процессах выветривания и предсказать их развитие в зависимости от изменения контролируемых параметров. В случае расчета минерального состава донных осадков решается «обратная» задача, реконструируются условия, в которых данная минеральная ассоциация образовалась.

3.1 Расчет минерального состава симплекс-методом

Расчет байкальских осадков на начальных этапах исследований осуществлялся симплекс-методом. Он позволил быстро и с удовлетворительной точностью оценить количество минералов по химическому составу осадка. При этом обязательным условием подхода является точное соответствие химического состава исследуемого интервала набору индивидуальных минералов, из которого выбираются наиболее вероятные компоненты [Ощепкова и др., 2013].

Симплекс-метод использует алгоритм решения оптимизационной задачи линейного программирования [Dantzing, 1962]. Это способ направленного решения системы уравнений по шагам, который начинается с опорного решения и в поисках лучшего варианта движется по угловым точкам области допустимого решения, улучшающих значение целевой функции до тех пор, пока целевая функция не достигнет оптимального значения.

Расчет химического равновесия ведется следующим образом. В качестве независимых компонентов берутся стехиометрические единицы. На каждой итерации решается система линейных уравнений, неизвестными которых являются химические потенциалы. Значения потенциалов определяются изобарно-изотермическими потенциалами всех зависимых компонентов мультисистемы. Скрытая несогласованность потенциалов зависимых компонентов отражается в решении системы линейных уравнений, представляющих потенциалы независимых компонентов. По этому решению вычисляются мольные количества зависимых компонентов в многокомпонентных фазах – проверяются условия равновесия по центральной теореме выпуклого программирования. Выводятся необходимые и достаточные условия минимума выпуклой функции свободной энергии на множестве ограничений, задаваемых различными балансовыми ограничениями, в том числе и ограничениями по балансу масс [Бычинский, Исаев, Тупицин, 2004].

Наличие в байкальских осадках смешанослойных образований вносит ограничение в применение метода. Вследствие сложного строения

смешанослойных минералов, их состав невозможно представить в виде строгой стехиометрической формулы. Поэтому была поставлена задача расчета химического состава глинистой части осадка, на основе которой возможно вычисление обобщенной стехиометрической формулы слоистых силикатов.

Представлен пример пересчета химического состава в минеральный для байкальских донных отложений из скв. BDP-96. Исходный химический состав осадка был пересчитан: удалены такие элементы, как титан, марганец, присутствующие в виде изоморфных примесей, и содержащиеся в долях процента в исходной пробе (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав плейстоцен-плиоценовых осадков керн BDP-96
(содержание в весовых процентах)

Абс. гл., м	SiO ₂ био	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ totl	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	S
17.52	34.6	71.53	0.56	11.03	5.33	0.09	1.68	1.58	1.53	1.69	0.11	7.91	0.11
		54.50		16.86	8.15		2.57	2.42	2.34	2.54	0.17	12.1	
32.41	3.9	62.80	0.70	14.85	7.09	0.10	2.20	1.90	2.08	2.38	0.16	6.96	0.26
		60.53		15.58	7.44		2.31	1.99	2.18	2.49	0.17	7.31	
67.94	8.9	58.75	0.83	15.90	6.68	0.08	2.61	2.23	2.26	2.57	0.21	6.64	0.25
		56.20		17.92	7.53		2.94	2.52	2.62	2.55	0.24	7.49	
98.25	30.8	71.83	0.50	10.19	4.74	0.06	1.41	1.37	1.37	1.60	0.11	6.89	0.09
		59.71		14.83	6.89		2.05	1.99	1.99	2.34	0.16	10.0	

Fe₂O₃totl – все железо, представленное в Fe₂O₃. Первая строка – химический состав исходной пробы; вторая – состав, пересчитан на терригенную часть осадка.

Химический состав гипергенных глинистых минералов получен как разность между общим химическим составом и химическим составом минералов, определенных рентгенофазовым методом (кварц, полевые шпаты, мусковит, хлорит, каолинит) (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав глинистых минералов по скважине BDP-96

(атомные количества)

Глубина, м	Химический состав	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	H	O
17.52	Общий	0.325	0.042	0.100	0.054	0.063	0.074	0.925	1.321	3.325
	Неслоистых минералов	0.298	0.009	0.026	0.059	0.032	0.038	0.596	0.2230	1.872
	Глинистых минералов	0.027	0.033	0.074	0.000	0.031	0.036	0.329	1.091	1.453
32.41	Общий	0.303	0.035	0.092	0.053	0.057	0.070	1.020	0.804	3.193
	Неслоистых минералов	0.281	0.010	0.019	0.052	0.029	0.053	0.678	0.228	2.002
	Глинистых минералов	0.022	0.025	0.074	0.000	0.028	0.016	0.341	0.575	1.191
67.94	Общий	0.343	0.044	0.092	0.060	0.071	0.080	0.912	0.810	3.073
	Неслоистых минералов	0.275	0.010	0.015	0.055	0.023	0.050	0.611	0.210	1.842
	Глинистых минералов	0.067	0.034	0.077	0.005	0.048	0.031	0.300	0.600	1.231
98.25	Общий	0.577	0.035	0.171	0.099	0.051	0.128	0.987	2.211	4.407
	Неслоистых минералов	0.254	0.005	0.017	0.056	0.020	0.034	0.506	0.180	1.571
	Глинистых минералов	0.323	0.030	0.155	0.042	0.031	0.093	0.481	2.031	2.836

На основе полученного химического состава глинистых минералов, согласно методике, предложенной в [Булах, 1964], выполнен расчет стехиометрических формул глинистых минералов.

Как отмечалось выше, более или менее сложные минералы не могут рассматриваться как соединения постоянного состава, поскольку содержат изменяющиеся от индивида к индивиду количества основных элементов и примесей [Бетехтин, 2010]. В силу различия в атомном весе элементов, изоморфно замещающих друг друга, весовой процент их содержания в минерале различен. Например, в кристаллической решетке оливина переменного состава, несмотря на одинаковое количество атомов кремния, весовое содержание кремнезема, выраженное в %, различно. Очевидно, чтобы найти истинное соотношение числа «молекул» различных оксидов в минерале, необходимо в числа содержаний в весовых процентах ввести поправки на молекулярные веса

оксидов. Чем больше молекулярный вес оксида, тем меньше будет относительное число его молекул в минерале при данном весовом проценте. Поэтому для нахождения чисел, характеризующих относительное содержание «молекул» каждого оксида в минерале, нужно весовые проценты разделить на их молекулярные веса. Полученные таким образом значения называются мольными количествами. Эти величины в едином масштабе показывают число молекул в минерале каждого из оксидов. Сократив молекулярные количества на общий делитель (содержание кремнезема), мы получим коэффициенты, по которым можно написать брутто-формулу минерала в виде оксидов.

Это позволяет в едином масштабе определить количества простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала. В качестве этих относительных величин используются атомные количества элементов, которые затем следует сократить на общий делитель, определяемый из теоретической формулы минерала по количеству кислорода, общее количество которого в структуре данного минерала считается строго постоянным. В результате мы получаем коэффициенты, по которым можно написать брутто-формулу минерала.

С целью точного отображения некоторых особенностей вычислительных процедур ниже приведен пример расчета формулы гидрослюды из отложений Академического хребта (глубина отбора пробы – 67,94 м). Расчеты рекомендовано проводить в программном продукте Microsoft Office Excel. Сумма оксидов пересчитана на 100 % (табл. 4). Находятся мольные количества каждого компонента. Для этого вычисляется отношение весового процента оксида к его молекулярному весу. Рассчитываются атомные количества кислорода и катионов, умножением молекулярного количества компонентов на число анионов (или катионов) в его формуле. Подсчитывается сумма атомных количеств кислорода. Определяется делитель (расчетный фактор), как частное от суммы атомных количеств кислорода к числу атомов кислорода в теоретической формуле минерала (для минералов гидрослюдистой группы оно равно 11). Находятся числа каждого из катионов в формуле минерала делением соответствующего ему

атомного количества на расчетный фактор. Число атомов кислорода, согласно основному условию всех расчетов, приравнивается теоретическому.

Таблица 4

Расчет стехиометрической формулы гидрослюд (скв. ВDP-96, глубина 67,94 м)

Оксиды	Содержание в весовых процентах	Молек. кол-во	Атомное количество		Итоговая формула	
			анионов	катионов		
SiO ₂	55.38	0.922	1.844	0.922	Si	3.61
Al ₂ O ₃	10.50	0.103	0.309	0.206	Al ^{IV}	0.39
Fe ₂ O ₃	18.81	0.118	0.354	0.236		
MgO	5.91	0.147	0.147	0.147	Al ^{VI}	0.41
CaO	5.78	0.103	0.103	0.103	Fe	0.92
Na ₂ O	2.92	0.047	0.047	0.094	Mg	0.57
K ₂ O	0.70	0.007	0.007	0.014	Ca	0.40
Сумма:	100		2.811		Na	0.37
Делитель:			11		K	0.06
Расчетный фактор:			0.255			

Коэффициенты вычисляются умножением числа анионов на коэффициент катионов и делением на коэффициент анионов. Поскольку алюминий в глинистых минералах может находиться как в четверной (Al^{IV}), так и в шестерной (Al^{VI}) координации, то оценить его соотношения в этих позициях можно добавив недостающее количество алюминия к кремнию, для того чтобы их формульный коэффициент был равен 4. Соответственно, оставшееся количество алюминия принимается как Al^{VI}. Количество кислорода и OH-группы в данных условиях не рассчитывается, а берется из теоретической формулы гидрослюд, получаем формулу Na_{0,37}K_{0,06}Ca_{0,40}Mg_{0,57}Fe_{0,92}Al_{0,41}Al_{0,39}Si_{3,61}O₁₀(OH)₂

Аналогичным образом рассчитывались стехиометрические формулы монтмориллонита (делитель – 6) и хлорит-сметита (делитель - 12). Подробное описание алгоритмов расчета для каждой минеральной группы приведены в работе [Ощепкова, Кузьмин, Бычинский, 2013]. В результате проведенных расчетов получен ряд стехиометрических формул смешанослойных глинистых минералов.

Эти формулы были использованы в расчетах симплекс-методом минералогического состава донных осадков оз. Байкал. Стехиометрические

формулы гидрослюдов и монтмориллонитов при интерпретации данных объединены в одну группу (фазу – твердый раствор) – иллит-сметиты.

Используя полученные расчетные формулы, мы опробовали симплекс-метод на тех горизонтах, для которых уже получен минералогический состав рентгенофазовым методом (скв. BDP-96). В таблице 5 приведено сравнение результатов расчета минерального состава и аналитических определений, приведенных в монографии Э.П. Солотчиной [2009]. Следует отметить, что достигнута хорошая степень согласования. Ограничения вводились только на величину влагосодержания (потери при прокаливании).

Таблица 5

Минеральный состав осадков оз. Байкал, скв. BDP-96, Академический хребет

Глубина, м (возраст, тыс. л. н.)		Терригенный компонент осадка (100 %)							
		Неслоистые минералы		Слоистые силикаты					
		Кварц	Полевой шпат	Иллит-сметит	Иллит	Мусковит	Хлорит	Хлорит-сметит	Каолинит
18.45 (410)	XRD	12.6	12.6	34.0	23.0	6.7	4.0	5.2	1.9
	Расчет	18.2	12.5	33.0	13.4	9.9	1.1	6.2	5.4
	Расхождение	-5.6	0.1	1.0	9.6	-3.2	2.9	-1.0	-3.5
32.59 (760)	XRD	17.7	16.8	31.8	0	20.8	6.4	4.1	2.6
	Расчет	23.6	11.8	32.8	0	19.6	1.8	4.0	6.4
	Расхождение	-5.9	5.0	-1.0	0	1.2	4.6	0.1	-3.8
67.85 (1690–1700)	XRD	14.4	15.8	32.9	0	21.9	5.2	7.8	2.1
	Расчет	16.2	14.7	32.3	0	22.7	4.2	6.1	3.7
	Расхождение	-1.8	1.1	0.6	0	-0.8	1.0	1.7	-1.6
98.13 (2400–2450)	XRD	10.5	11.7	38.2	16.2	10.4	2.2	9.6	1.2
	Расчет	22.2	10.9	34.6	25.6	0.6	0	0.5	5.8
	Расхождение	-11.7	0.8	3.6	-9.4	9.8	2.2	9.1	-4.6

XRD – рентгенофазовый анализ; расчет – минеральный состав, определенный с помощью симплекс-метода; расхождение – разница в расчете между рентгенофазовым анализом и расчетным составом

Таким образом, на приведенных примерах можно убедиться в возможности применения математических методов оценки минерального состава для решения задач палеоклиматологии. При этом предварительные расчеты делают процедуру моделирования состава достаточно трудоемкой. Более целесообразным является применение методов термодинамического моделирования, реконструирующего условия осадконакопления.

3.2 Особенности применения метода термодинамического моделирования при решении задачи расчета минерального состава

Модуль минимизации ПК «Селектор» представляет набор программных процедур, реализующих алгоритм минимизации свободной энергии методом выпуклого программирования.

Решение задачи начинается с задания исходного начального приближения. Общая нелинейная задача расчета равновесия сведена к вспомогательной, линейной задаче минимизации, на которой удалены все составляющие активностей в выражениях химических потенциалов всех зависимых компонентов, при этом одно- или двухсторонние кинетические ограничения сохраняются. Эта линейная задача решается с помощью описанного выше симплекс-метода.

На выходе из процедуры симплекса первоначальная нелинейная задача минимизации (с учетом всех логарифмов активностей) восстанавливается. Все нулевые значения вектора приближения заменяются малой константой, что, во-первых, способствует тому, что нужные фазы и компоненты не будут потеряны в результате расчета равновесного состояния, а во-вторых – ограничивает точность баланса масс [Чудненко, 2010].

Расчет начинается с процедуры ввода в область допустимых начальных приближений, которая позволяет изменить начальные приближения таким способом, чтобы невязки баланса масс всех независимых компонентов не превышали заданное программой значение. Если это невозможно после некоторого числа внутренних циклов, то работа программы прекращается и

выдается сведения об ошибке; иначе она продолжается в главной процедуре минимизации.

Процедура минимизации представляет интеграционный алгоритм пошагового приближения к точке глобального минимума свободной энергии Гиббса системы. С автоматическим начальным приближением главная процедура спуска сходится на 25-180 итерациях в зависимости от количества неидеальных многокомпонентных фаз в системе [Чудненко, 2010].

Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимого растворения и замещения горной породы расчленяется на последовательные элементарные этапы. На каждом элементарном этапе процесса решается одна задача химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии мультисистемы, характеризующей весь процесс в целом. Такая постановка носит более общий и универсальный характер. Таким образом, даже в неравновесных процессах выветривания и в кинетических экспериментах по последовательному минералообразованию выполняются условия частичного равновесия. Опираясь на принцип частичного равновесия, можно утверждать, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы.

Термодинамическая система – это конечная совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом в заданной области изменения температуры, давления и общего химического состава системы. В каких количествах компоненты из этой совокупности будут представлять равновесный состав, априори неизвестно.

Многие задачи физико-химии природного минералообразования невозможно решить без введения в термодинамическую модель совокупности минеральных фаз и компонентов, участие которых в равновесных парагенезисах возможно, но не обязательно. Иначе говоря, совокупность зависимых компонентов и фаз должна быть сопоставлена с вектором независимых компонентов для каждой конкретной физико-химической модели.

Уточним значение понятий «компонент системы» и «стехиометрическая единица». Под словом «компонент» понимаем вещество определенного химического состава. В тех случаях, когда нам понадобится гиббсовское определение компонента, будем применять термин «независимый компонент».

По Дж. Гиббсу, действительный компонент - тот, который присутствует в фазах системы хотя бы в исчезающе малых количествах. Возможный компонент может присутствовать только в некоторых фазах системы, а в других полностью отсутствует [Гиббс, 1982]. С термодинамической точки зрения разделение компонентов на действительные и возможные важно потому, что равенство химических потенциалов компонентов системы в условиях ее равновесия справедливо лишь для действительных компонентов. Если же компонент является возможным, то мы не можем требовать равенства его химического потенциала во всех фазах системы. В нашей модели присутствуют фазы твердых растворов, в которых присутствуют как действительные, так и возможные компоненты. Поэтому условия равенства химических потенциалов как условия равновесия соблюдаются, так как в данном случае в системе присутствуют только действительные компоненты. Требовать присутствия всех независимых компонентов в твердых фазах при установлении химического равновесия, ссылаясь на закон распределения Нернста, нецелесообразно.

Значимым этапом работы является подбор вероятных минеральных фаз, реализующихся в модели. Для озерных осадков байкальской рифтовой зоны составлен список вероятных минеральных фаз, представленный в таблице 6.

Таблица 6

Минеральные фазы, используемые в модели

Минерал	Химическая формула	Минерал	Химическая формула
Кварц	SiO_2	Хлориты (7 мидалов)	$\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Полевые шпаты (3 мидала)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$		$\text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		$\text{Fe}_5\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	KAlSi_3O_8		$\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	$\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_3\text{Si}_{2.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	
Иллит-сметиты (16 мидалов)	$\text{Ca}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Иллиты (15 мидалов)	$\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.41}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{2.07}\text{Si}_{3.43}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Fe}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.5}\text{Al}_{2.0}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Fe}_{0.11}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.5}\text{AlFeAl}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.8}\text{Mg}_{0.635}\text{Al}_{2.07}\text{Si}_{3.43}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Al}_{0.0884}\text{Al}_{1.545}\text{Fe}_{0.225}\text{Mg}_{0.29}\text{Al}_{0.065}\text{Si}_{3.935}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Ca}_{0.187}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.021}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.141}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{0.07}\text{Si}_{3.93}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.8}\text{Al}_{2.4}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Ca}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.56}\text{Na}_{0.04}\text{Al}_{1.9}\text{Mg}_{0.24}\text{Al}_{0.78}\text{Si}_{3.22}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.1325}\text{Al}_{1.515}\text{Fe}_{0.225}\text{Mg}_{0.29}\text{Al}_{0.065}\text{Si}_{3.93}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.63}\text{Na}_{0.01}\text{Ca}_{0.14}\text{Al}_{1.32}\text{Fe}_{0.29}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{0.57}\text{Si}_{3.42}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.195}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.22}\text{Mg}_{0.29}\text{Al}_{0.19}\text{Si}_{3.81}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.67}\text{Al}_2\text{Al}_{0.67}\text{Si}_{3.33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.207}\text{Al}_{1.29}\text{Fe}_{0.33}\text{Mg}_{0.445}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{3.82}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.72}\text{Na}_{0.06}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{1.84}\text{Fe}_{0.09}\text{Mg}_{0.08}\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{3.25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.21}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.14}\text{Mg}_{0.46}\text{Al}_{0.32}\text{Si}_{3.68}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.06}\text{Ca}_{0.025}\text{Al}_{1.925}\text{Fe}_{0.03}\text{Fe}_{0.005}\text{Mg}_{0.027}\text{Al}_{0.747}\text{Si}_{3.25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	$\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}_{0.83}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{1.81}\text{Fe}_{0.17}\text{Fe}_{0.017}\text{Mg}_{0.066}\text{Al}_{0.761}\text{Si}_{3.239}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
$\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{K}_{0.861}\text{Na}_{0.035}\text{Ca}_{0.004}\text{Al}_{1.751}\text{Fe}_{0.156}\text{Mg}_{0.089}\text{Al}_{0.765}\text{Si}_{3.235}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
$\text{Na}_{0.27}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.02}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.22}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{3.94}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{K}_{0.8}\text{Al}_{1.94}\text{Al}_{0.62}\text{Si}_{3.38}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
$\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$			
Для моделирования осадков оз. Хубсугул дополнительно включены:			
Карбонаты (4 мидала)	CaCO_3 ; MgCO_3 ; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		

В данной работе приведены результаты реконструкции минерального состава осадка, являющегося механической смесью глинистых минералов и кварца, полевых шпатов, мусковита. Предполагается, что иллит и иллит-сметтит образуются в почвах в процессах химического выветривания, а кварц, полевые шпаты, мусковит, частично хлорит выносятся из коренных пород при физическом выветривании в неизменном виде. Для адекватного применения метода расчета термодинамических равновесий к разнородному осадку для ксеногенных минералов мусковит и полевой шпат (альбит) согласно способу, описанному в работе [Карпов, 1981], были определены значения метастабильного потенциала Гиббса.

Термодинамическое моделирование позволяет использовать для расчета реальный, а не нормативный состав глинистых минералов в виде модели твердых растворов. Под раствором в термодинамике понимается гомогенная фаза, состоящая более чем из одного компонента [Авченко, Чудненко, Александров, 2009]. Нами использована модель идеального твердого раствора для определения соотношения между следующими минеральными фазами: иллит, иллит-сметтит, хлорит.

Описание смешанослойных глинистых минералов при помощи списка минералов приведено в работе [Ransom, Helgeson, 1993]. Для байкальских осадков список был расширен за счет включения в фазу твердого раствора иллитов и иллит-сметтитов переменного состава из работы [Кашик, Карпов, 1978] (табл. 6). Термодинамические свойства минералов взяты из справочника [Yokokawa, 1988], монографии [Чудненко, 2010].

Сводные условные стехиометрические формулы глинистых минералов рассчитываются автоматически на основании мольных термодинамически равновесных минералов, а не вводятся в модель на начальном этапе, как это делалось при использовании симплекс-метода. Следовательно, исключается предопределенность получаемых решений, а точность зависит не от химического состава глинистого вещества, присутствующего в осадках, а только от списка минералов, включенных в твердый раствор глинистых минералов и независимых

параметров состояния системы (температура, давление, химический состав системы вода – донные отложения).

Для проверки точности способа расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств мы воспользовались результатами определения химического состава и энтальпии природных монтмориллонитов [Огородова, 2013]. В предлагаемом методе стехиометрическая формула глинистых минералов определяется с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства рассчитываются по двойственным решениям ПК «Селектор». В модель включено 379 зависимых компонента, в том числе 223 твердые фазы, и использованы твердые растворы иллитов, монтмориллонитов, хлоритов, карбонатов и полевых шпатов, термодинамические свойства которых взяты из работы [Helgeson, 1985].

Химический состав мономинеральной фракции может существенно отличаться от состава, записанного в виде стехиометрической формулы минерала. В нем присутствуют элементы-примеси, которые могут входить в кристаллическую структуру других минералов. Поэтому требуется подобрать список минералов твердого раствора, позволяющий устранять рассогласованность составов. Однако этого может быть недостаточно для того, чтобы с удовлетворительной точностью описать заданный химический состав с помощью имеющегося списка минералов. Поэтому предварительно из состава мономинеральной фракции [Огородова и др., 2013] удалены оксиды (MnO, BaO, SrO, P₂O₅), не входящих в стехиометрические формулы, и он пересчитан на 100 % (табл. 7)

Таблица 7

Химический состав (мас. %) исследованных монтмориллонитов

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ
Образец I Таганское	52.67	19.73	0.42	3.86	0.74	1.83	0.03	20.71	100.00
Образец II Асканское	54.02	18.18	2.70	2.97	0.65	2.34	1.00	18.13	100.00
Образец III Камчатка	50.25	18.11	1.78	7.11	1.94	0.02	0.40	20.39	100.00

Рассчитаны стехиометрия и термодинамические свойства глинистых минералов: К-монтмориллонита, Са-монтмориллонита, бейделита, и К-бейделита. Расчет проведен как по химическому составу, если он приводился в работах, так и по формуле, определенной Огородовой Л.П. с соавторами (2013). Полученные результаты незначительно отличаются от исходных (табл. 8). Эти различия закономерны, так как удаление элементов-примесей привело к изменению соотношения Si/Al и образованию других фаз, то есть к изменению соотношения равновесных минералов в твердом растворе, что и определяет искомую термодинамическую величину. В целом это хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [Огородова и др., 2013].

Таблица 8

Сравнение расчетных и исходных данных [Wolery, 2004, Gailhanou et al, 2013, Огородова и др., 2013, Огородова и др., 2017] при T = 298,15 К

Данные	Формула	$\Delta G_{f298,15}$ (Дж/моль)	$\Delta H_{f298,15}$ (Дж/моль)	S° (Дж/моль К)
Таганский монтмориллонит				
Исходные	$\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5677600	
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5672141	
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,28}\text{Ca}_{0,06}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{3,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5748432	
Асканский монтмориллонит				
Исходные	$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5614300	
Расчетные (1)	$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5431965	
Расчетные (2)	$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,13}\text{Ca}_{0,07}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{2,16}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5612334	
Камчатский монтмориллонит				
Исходные	$\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5719000	
Расчетные (1)	$\text{K}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5237880	
Расчетные (2)	$\text{K}_{0,04}\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,86}\text{Al}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-5717054	
К-Монтмориллонит				
Исходные	$\text{K}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5326947		259,86
Расчетные	$\text{K}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5336303		257,98
Бейделит				
Исходные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5359336		244,12
Расчетные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5369578		198,42
Са-Монтмориллонит				
Исходные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5323328		250,39
Расчетные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5323345		223,27
Нонтронит				
Исходные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Fe}_2\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4517925		282,63
Расчетные	$\text{Ca}_{0,165}\text{Fe}_2\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4517833		282,62
К-Бейделит				
Исходные	$\text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5362955		253,58
Расчетные	$\text{K}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5381791		251,84

Расчетные (1) вычислены по стехиометрической формуле.

Расчетные (2) вычислены по общему химическому составу.

Следовательно, общий химический состав позволяет с удовлетворительной точностью оценить стехиометрическую формулу минерала и его термодинамические свойства. Расчеты, выполненные по опубликованной стехиометрической формуле, изначально отсутствующей в списке зависимых компонентов твердого раствора модели, дают точное совпадение расчетной стехиометрии с исходной и близкие величины термодинамических свойств (см. табл. 8). Сопоставление рассчитанных и аналитических данных определения термодинамических величин слоистых силикатов по исходной стехиометрической формуле из работ T.J. Wolery [2004], H. Gailhanou et al [2013] показали, что отклонения в абсолютных значениях этих величин не превышают 3-5 % (табл. 8). Это позволяет использовать данный метод для детального изучения минерального состава байкальских осадков.

3.3 Определение стехиометрических формул и термодинамических свойств глинистых минералов байкальских осадков

Для определения стехиометрических формул и термодинамических свойств слоистых силикатов использованы химико-аналитические данные по теплым и холодным интервалам скважин BDP-98 (Академический хребет) и ст. 24GC (Селенгино-Бугульдейская перемычка) (табл. 9). Теплые и холодные пробы выделены исходя из содержания биогенного кремнезема в отложениях (менее 17 % - холодный интервал, более 17 % - теплый). Используются данные с разных глубин, наиболее выраженные по содержанию биогенного кремнезема (тепло-холод). Средние по теплым и холодным рассчитаны по всем имеющимся данным по разрезу.

Химический состав проб донных отложений озера Байкал, используемых в расчетах (вес. %)

Скважи на	Климат	Глубина отбора пробы	SiO ₂ terr	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Скв. BDP-98	Холод- ный	26.8 м.	54.64	18.90	9.08	3.20	2.16	2.65	3.50	5.87
		54.2 м.	54.90	19.15	9.01	2.98	2.07	2.64	3.41	5.83
		75 м.	55.69	18.14	9.39	2.95	2.14	2.62	3.29	5.77
		Средний состав	57.16	17.83	8.20	2.70	2.08	2.40	2.98	6.65
	Теплый	21.8 м.	55.31	18.34	7.67	2.60	2.30	2.30	2.82	8.66
		42.9 м.	61.76	13.48	6.35	2.08	1.84	1.26	2.05	11.18
		77.5 м.	55.31	18.64	7.77	2.44	2.14	2.00	2.72	8.98
		Средний состав	56.33	17.77	7.60	2.41	2.08	2.07	2.70	9.04
Скв. 24GC	Холод- ный	286 см.	53.81	19.19	7.97	3.16	2.11	2.39	3.04	8.33
		380 см.	52.49	19.86	8.19	3.25	1.99	2.12	3.15	8.95
		441 см.	54.07	19.26	7.94	3.12	2.45	2.11	2.98	8.06
		Средний состав	53.81	18.98	8.05	3.15	2.16	2.15	3.05	8.65
	Теплый	26 см.	48.00	17.34	8.09	2.72	2.10	2.63	2.82	16.31
		62 см.	51.99	15.98	8.11	2.50	2.28	1.98	2.53	14.64
		126 см.	52.94	16.49	8.69	2.52	2.25	2.05	2.59	12.48
		Средний состав	52.86	16.60	8.08	2.65	2.10	2.19	2.62	12.89

На первом этапе исследовались средние составы участков керна, отвечающие ледниковым и межледниковым эпохам. Требуется определить особенности составов полевых шпатов, накопленных в эти эпизоды, поскольку меняется не только их валовое содержание, но и соотношение плагиоклазов и калиевых полевых шпатов. Было установлено, что в холодные эпизоды преобладают полевые шпаты со сводной формулой $K_{0.116}Ca_{0.241}Na_{0.643}Al_{1.241}Si_{2.759}O_8$, а в теплые $K_{0.121}Ca_{0.249}Na_{0.631}Al_{1.249}Si_{2.751}O_8$. Эти стехиометрические формулы, как и рассчитанные термодинамические свойства, были включены в модель. Мусковит, хлорит и кварц, также исходно присутствующие в породах бассейна сноса, значительно меньше подвергаются изменению в процессах выветривания в условиях континентального климата. Данное ограничение на состав полевых шпатов позволяет с высокой точностью реконструировать условия процессов образования смешаннослойных минералов.

В результате выполненных расчетов удалось установить, что иллиты, образовавшиеся в теплую эпоху, отличаются более низким содержанием железа, кремния и более высокими калия, натрия, кальция и магния. В холодные эпохи формируется фаза иллита, по составу близкая к каолиниту. Это согласуется с высоким содержанием в осадке полевых шпатов, и свидетельствует о более низкой интенсивности процессов химического выветривания. Это характерно как для скважины BDP-98, так и для керна Селенгино-Бугульдейской перемычки.

Монтмориллониты, поступающие в донные отложения озера Байкал в теплый период, характеризуются более высоким содержанием калия, кальция, железа и алюминия.

Рассчитанные стандартные термодинамические потенциалы смешаннослойных алюмосиликатов, формирующихся в холодные и теплые эпохи, существенно различаются (табл. 10).

Таблица 10

Стехиометрические формулы и термодинамические свойства смешаннослойных алюмосиликатов донных отложений озера Байкал

скважины на	климат	Глубина	Сводная формула	$\Delta G_{f298,15}$ (кал/моль)	$\Delta H_{f298,15}$ (кал/моль)	S° (кал/моль К)
Иллиты						
BDP-98	хол.	26.8 м.	$K_{0.513}Na_{0.006}Fe_{0.834}Mg_{0.039}Al_{1.696}Si_{3.454}O_{10}(OH)_2$	-1221628	-1310508	68.09
		54.2 м.	$K_{0.514}Na_{0.008}Fe_{0.789}Mg_{0.05}Al_{1.759}Si_{3.441}O_{10}(OH)_2$	-1226961	-1315999	67.69
		75 м.	$K_{0.741}Fe_{0.647}Al_{1.957}Si_{3.444}O_{10}(OH)_2$	-1268842	-1357238	73.34
	тепл.	21 м.	$K_{0.671}Na_{0.013}Ca_{0.11}Fe_{0.393}Mg_{0.265}Al_{1.921}Si_{3.423}O_{10}(OH)_2$	-1286466	-1376037	69.79
		42.9 м.	$K_{0.63}Na_{0.017}Ca_{0.145}Fe_{0.34}Mg_{0.349}Al_{1.9}Si_{3.421}O_{10}(OH)_2$	-1286461	-1376730	67.24
		77 м.	$K_{0.692}Na_{0.011}Ca_{0.092}Fe_{0.418}Mg_{0.222}Al_{1.962}Si_{3.425}O_{10}(OH)_2$	-1286440	-1375754	70.75
24GC	тепл.	26 см.	$K_{0.757}Fe_{0.623}Al_{1.988}Si_{3.44}O_{10}(OH)_2$	-1273307	-1361764	73.42
		62 см.	$K_{0.63}Na_{0.017}Ca_{0.145}Fe_{0.34}Mg_{0.349}Al_{1.9}Si_{3.421}O_{10}(OH)_2$	-1286461	-1376729	67.25
		126 см.	$K_{0.64}Na_{0.016}Ca_{0.136}Fe_{0.353}Mg_{0.328}Al_{1.91}Si_{3.422}O_{10}(OH)_2$	-1286514	-1376560	68.04
	хол.	286 см.	$K_{0.763}Na_{0.004}Ca_{0.031}Fe_{0.513}Mg_{0.076}Al_{2.033}Si_{3.428}O_{10}(OH)_2$	-1285667	-1374412	73.00
		380 см.	$K_{0.74}Na_{0.006}Ca_{0.051}Fe_{0.483}Mg_{0.123}Al_{2.01}Si_{3.427}O_{10}(OH)_2$	-1285951	-1374831	72.40
		441 см.	$K_{0.63}Na_{0.017}Ca_{0.145}Fe_{0.34}Mg_{0.349}Al_{1.9}Si_{3.421}O_{10}(OH)_2$	-1286462	-1376728	67.25
Монтмориллониты						
BDP-98	хол.	26.8 м.	$Ca_{0.165}Fe_{0.547}Mg_{2.18}Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-1272915	-1362806	64.92
		54.2 м.	$Na_{0.034}Ca_{0.133}Fe_{0.654}Mg_{1.759}Al_{0.513}Si_{3.6}O_{10}(OH)_2$	-1252788	-1342015	65.89
		75 м.	$Na_{0.066}Ca_{0.132}Fe_{1.304}Mg_{1.044}Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-1172532	-1260454	68.08
	тепл.	21 м.	$Ca_{0.165}Fe_{1.987}Mg_{0.002}Al_{0.339}Si_{3.672}O_{10}(OH)_2$	-1081118	-1167966	67.60
		42.9 м.	$K_{0.01}Na_{0.01}Ca_{0.175}Fe_{1.083}Mg_{0.227}Al_{0.92}Si_{3.792}O_{10}(OH)_2$	-1172650	-1260023	66.50
		77 м.	$K_{0.004}Na_{0.004}Ca_{0.17}Fe_{1.606}Mg_{0.07}Al_{0.599}Si_{3.724}O_{10}(OH)_2$	-1119121	-1206063	67.40
24GC	тепл.	26 см.	$Na_{0.063}Ca_{0.133}Fe_{1.578}Mg_{0.634}Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-1136163	-1223502	68.59
		62 см.	$K_{0.005}Na_{0.005}Ca_{0.171}Fe_{1.519}Mg_{0.092}Al_{0.654}Si_{3.737}O_{10}(OH)_2$	-1127975	-1214977	67.30
		126 см.	$Ca_{0.165}Fe_{1.965}Mg_{0.006}Al_{0.353}Si_{3.675}O_{10}(OH)_2$	-1083306	-1170146	67.64
	хол.	286 см.	$Ca_{0.165}Fe_{1.999}Al_{0.331}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-1079951	-1166809	67.56
		380 см.	$Ca_{0.165}Fe_{1.997}Mg_{0.001}Al_{0.332}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	-1080100	-1166957	67.56
		441 см.	$K_{0.004}Na_{0.004}Ca_{0.169}Fe_{1.634}Mg_{0.096}Al_{0.563}Si_{3.718}O_{10}(OH)_2$	-1117131	-1204068	67.50

Для теплых эпизодов характерны более низкие значения термодинамических потенциалов глинистых минералов, которые свидетельствуют об их более высокой стабильности, следовательно, они формировались в равновесных, а не метастабильных условиях химического выветривания горных пород.

3.4 Корректировка количества воды в модели

Расчет минерального состава с помощью физико-химического моделирования невозможен без корректировки количества воды, содержащейся в осадке. Потери при прокаливании (п.п.п.) включают не только влажность осадка и конституционную воду, но и молекулярную воду, входящую в структуру биогенного кремнезема. Поскольку в расчетах равновесного минерального состава учитывается полный химический состав осадка, то при задании величины воды, равной п.п.п., возникает избыток воды в системе, что приводит к неверной оценке количества глинистых минералов.

По пробам с известным химическим и минеральным составом проведен расчет содержания конституционной воды. Из кернов скважины BDP-96 выбраны четыре горизонта, минеральный состав которых был определен рентгенофазовым анализом [Солотчина, 2009]. Использовались, также и средние составы по ледниковым и межледниковым интервалам скважин BDP-96 и BDP-98, для которых ранее были рассчитаны условные стехиометрические формулы глинистых минералов [Ощепкова и др., 2013]. Далее молекулярное количество конституционной воды, связанной в слоистых алюмосиликатах, переводилось в весовые проценты, определялась $\Sigma\text{H}_2\text{O}$ по всем минералам в пробе. Всего в расчете регрессионного уравнения использовано 10 определений, из них 6 – по средним составам.

Получено уравнение регрессии, связывающее содержание воды в структуре глинистых минералов с общим химическим составом и п.п.п. Кроме рассчитанной по модулям воды в систему задавалась свободная вода в одинаковом количестве для всех проб – 2,5 г/100 г осадка. Свободная вода необходима для учета обменных катионов (обычно K, Na, Ca, Mg, Fe), находящихся в межслоевом

пространстве и компенсирующих суммарный заряд октаэдрического и тетраэдрического слоев.

Полученное уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$x = 0,0405\text{SiO}_2 + 0,4066\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,61\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,2849\text{MgO} - 1,6959\text{CaO} - 1,2536\text{Na}_2\text{O} - 3,2179\text{K}_2\text{O} - 13,2139\text{P}_2\text{O}_5 + 0,124 n.n.n.$$

где x – молекулярная масса H_2O , включенная в физико-химическую модель.

Предполагается, что осадок представляет собой смесь глинистых и неслоистых минералов, помимо этого часть компонентов находится в водном растворе. Водный раствор представляет собой и отдельную фазу, и описывает некоторую часть воды находящуюся между слоями в глинистых минералах. В модель байкальских осадков включены следующие компоненты водного раствора: $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^*$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Al^{+3} , AlOH^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^*$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-2}$, Fe^{+2} , Fe^{+3} , FeOH^+ , FeOH^{+2} , $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$, Ca^{+2} , H_2^* , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$, H_3SiO_3^+ , H_3SiO_4^- , H_4SiO_4^* , K^+ , KOH^* , $\text{Mg}(\text{OH})_2^*$, Mg^{+2} , MgOH^+ , Na^+ , O_2^* , OH^- , H^+ , H_2O . Для осадков озера Хубсугул дополнительно включены углеродсодержащие компоненты: CO^* , CO^{+2} , CO_2^* , CO_3^{-2} , H_2CO_3^* , $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2^{-2}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^*$, CaCO_3^* , CaHCO_3^+ , HCO_3^- , K_2CO_3^* , KCO_3^- , KHCO_3^* , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^*$, MgCO_3^* , MgHCO_3^+ , NaCO_3^- .

Разработан новый подход к изучению минерального состава донных отложений, позволяющий с помощью ПК «Селектор» количественно описать минералогию осадков, используя только химический состав. Ранее минеральный состав рассчитывался симплекс-методом, для которого необходим предварительный расчет стехиометрических формул глинистых минералов. В случае использования ПК «Селектор» глинистые минералы рассматриваются как твердые растворы и описываются при помощи списка минералов, отдельного для каждого минерального типа (хлориты, иллиты-сметтиты монтмориллониты) и только затем автоматически вычисляет сводная формула.

Разработка способа расчета минерального состава осадков по химическому потребовала расчета количества воды (H_2O), включаемой в модель, поскольку количество воды, входящее в структуру слоистых силикатов, существенно

меньше общей влаги в осадке. Этот прием существенно повысил точность расчетов. Несмотря на то, что метод физико-химического моделирования не может полностью заменить минералогический анализ, с некоторыми допущениями он может применяться при решении общих литологических задач, поскольку адаптация модели для определенного типа пород занимает намного меньше времени, чем детальное минералогическое исследование.

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ В ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЯХ

Наиболее полную картину изменений условий природной среды и климата можно получить при комплексном исследовании осадочных отложений, включающем химический и минералогический анализы. С этой целью широко применяются многочисленные геохимические модули – отношения различных петрогенных и микро-компонентов. Этот метод активно используется как вспомогательный инструмент при описании осадочных разрезов на территории Прибайкалья [Гольдберг, 2001, Коллектив, 1995, Глобальные и региональные, 2008; Семеней, 2015] и Хубсугула [Оюунчимэг, 2007, Наранцэцэг, 2007]. Но, если химический состав осадков обусловлен, в первую очередь, составом пород водосборного бассейна и лишь затем климатическими факторами, то на его основе можно рассчитать минеральный состав донных осадков. В осадках содержатся как слоистые алюмосиликаты (иллиты, иллит-сметиты, мусковит), образующиеся в корках выветривания, так и минералы в неизменном виде, вынесенные из коренных пород: кварц, полевые шпаты, хлориты и карбонаты (в том числе и аутигенные). Установление соотношения этих минералов позволяет реконструировать условия выветривания в водосборном бассейне в то время.

4.1 Коэффициент обломочности

Данные по содержанию того или иного глинистого минерала в осадках в мировой практике применяют при исследовании морских отложений с целью установления источника сноса и реконструкции климатических палеообстановок [Нырков, 1987, Thiry, 2000, Пальчик и др., 2008, Alizai et al, 2012, Крылов, Штайн, Ермакова, 2013 и др.].

Рентгенофазовый анализ байкальских осадков показал, что слоистые силикаты являются главными компонентами гемипелагических отложений как для межледниковых, так и для ледниковых интервалов [Коллектив, 2000, Кузьмин и др., 2000]. Различия в характере седиментации на Селенгино-Бугульдейской перемычке и Академическом хребте слабо сказывается на количестве слоистых

силикатов, поступающих в осадок. Моделирование дифракционных профилей позволило установить, что концентрация смектитовых слоев в иллит-смектите и содержание тонкодисперсного иллита в осадках являются индикатором потепления климата. В ледниковые интервалы выветривание заканчивается формированием иллит-смектитов с высокой концентрацией иллитовых слоев; в межледниковье количество смектитовых слоев увеличивается. Индекс смектитовых слоев позволил выявить не только продолжительные, но и кратковременные климатические события [Солотчина, 2009].

Сопоставление данных моделирования и рентгенофазового анализа показывает различие в содержании таких минералов, как иллиты и иллит-смектиты. Такое различие может быть связано с тем, что разные методы идентифицируют минералы по-разному. Рентгенофазовый анализ исследует структуру минерала, но не увязан с химическим составом; моделирование не отражает структуру, а оперирует химическими формулами и, соответственно, разделяет иллитовые и смектитовые слои по содержанию калия.

Этот недостаток можно обойти введением дополнительного критерия – коэффициента обломочности. Коэффициент обломочности (КО) – это отношения суммы содержаний минералов-индикаторов теплого климата иллита и иллит-смектита к сумме минералов-индикаторов холодного климата мусковита и хлорита [Ощепкова и др., 2015]. Слоистые силикаты имеют сходные физические свойства и не дифференцируются в процессе выветривания, переноса и аккумуляции осадочного материала, поэтому только они используются в расчете коэффициента. КО усредняет вариации содержания глинистых минералов в осадке и показывает общие тенденции изменения климата.

Таким образом, метод физико-химического моделирования минерального состава осадков на основании химического анализа не может заменить минералогических исследований, но с некоторыми допущениями может применяться в области палеоклиматологии и при решении общих литологических задач, предоставляя ценную информацию о природной среде прошлого. Разработка, тестирование и адаптация метода для определенного типа пород

занимают намного меньше времени, чем детальное минералогическое исследование. Использование для интерпретации результатов не абсолютных количественных значений содержаний минералов, а их соотношений (например, применение коэффициента обломочности), снижают погрешности расчетов и позволяют использовать данные моделирования для палеоклиматических построений.

4.2 Результаты моделирования минерального состава осадков методом минимизации свободной энергии

4.2.1 Академический хребет, Байкал

На примере исследований минерального и химического состава осадков скважины BDP-98 (600 м., Академический хребет) выполнено сопоставление расчетных и аналитических данных.

Из осадочного разреза выбрано 10 точек, для которых проведен химический анализ, и рядом с ними отобраны пробы на рентгенофазовый анализ. Результаты химического анализа, в пересчете на терригенную часть, представлены в табл. 11

Таблица 11

Химический состав осадков из скв. BDP-98 (терригенная часть, весовые проценты)

Глубина, м	SiO bio	SiO ₂ теpp	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ об.	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	п.п.п.
57.700	12.29	55.03	19.36	7.48	2.85	2.82	2.76	3.08	0.25	6.37
99.600	19.31	58.93	17.46	6.05	1.89	1.63	1.65	2.24	0.10	10.06
143.875	8.62	55.44	20.51	7.46	1.90	1.46	1.81	2.38	0.30	8.74
236.780	6.78	41.38	16.44	13.50	1.91	2.72	1.51	1.69	1.26	19.59
332.155	7.44	52.13	20.57	8.61	2.81	2.01	1.77	2.54	0.35	9.21
357.935	26.01	56.78	17.39	7.62	1.94	1.53	1.74	2.09	0.16	10.75
429.855	8.83	53.98	20.56	7.38	2.49	1.62	1.89	2.33	0.24	9.50
454.125	16.67	54.75	18.50	6.40	2.27	1.58	1.61	2.01	0.23	12.66
555.080	9.98	52.98	20.61	7.23	2.51	1.81	2.03	2.11	0.29	10.43
568.775	9.89	53.37	19.76	7.23	2.43	1.61	1.83	2.11	0.31	11.34

Рентгенофазовый анализ выполнен Солотчиной Э.П. (табл. 12)

Количественные и структурные характеристики основных компонентов ассоциации глинистых минералов осадков озера Байкал (BDP-98)

Глубина, м	58	100	144	236	333	357	430	455	555	570
Слоистые силикаты										
Иллит-сметтит, %	15.2	34.4	30.6	44.7	50.7	40.8	38.6	48.7	60.1	61.8
Кол-во смектитовых межслоев, %	77	70	60	50	50	50	60	60	41	41
Содержание К, ф.е.	0.3	0.4	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.7	0.8
Fe, ф.е.	0.3	0.4	0.3	0.5	0.5	0.8	0.4	0.7	0.2	0.2
Средний размер доменов	8	10	12	10	10	10	9	7	16	16
Иллит, %	19.1	26.2	11.6	8.1	25.4	20.5	14.3	10.7	4.9	7.0
Кол-во иллитовых межслоев, %	98	94	98	98	90	89	98	98	98	98
Содержание К, ф.е.	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3
Fe, ф.е.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
Средний размер доменов	8	11	10	10	10	8	7	8	6	9
Мусковит, %	34.6	15.9	16.1	22.3	5.0	12.2	16.7	10.3	4.7	3.7
Содержание К, ф.е.	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Fe, ф.е.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Средний размер доменов	34	33	32	32	34	34	32	32	32	32
Хлорит, %	14.8	6.2	10.5	14.0	8.9	6.9	15.2	6.7	4.5	5.1
Содержание Fe, ф.е.	1.8	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	1.0	1.3	1.3	2.0
Средний размер доменов	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Хлорит-сметтит, %	13.4	14.3	24.2	6.9	2.0	12.6	8.2	14.5	13.8	10.3
Кол-во хлоритовых межслоев, %	95	99	96	98	98	93	98	98	95	95
Содержание Fe, ф.е.	1.0	2.5	0.8	1.0	2.0	1.5	1.0	0.7	0.5	1.2
Средний размер доменов	10	7	10	11	9	13	9	7	9	8
Каолинит, %	3.0	3.0	7.0	4.0	8.0	7.0	7.0	9.0	12.0	12.0

Химический анализ был использован для моделирования минерального состава. Процедура и особенности процесса моделирования были рассмотрены в предыдущих главах.

Сопоставление расчетных и аналитических данных выявило отклонения в содержании минералов-индикаторов в осадке. Сопоставление данных по моделированию и рентгенофазового анализа представлены в табл. 13.

Таблица 13

Минеральный состав и содержание биогенного кремнезема в осадках скв. BDP-98

Глубина, м XRD (ФХМ)	Метод	Иллит- сметит, %	Муско- вит, %	Хлорит, %	Хлорит- сметит, %	Иллит, %	Каоли- нит, %	SiO ₂ bio
58 (57.70)	XRD	15.20	34.60	14.80	13.40	19.10	3.00	12.29
	ФХМ	19.89	12.50	12.16	55.45		0.0003	
100 (99.60)	XRD	34.40	15.90	6.20	14.30	26.20	3.00	19.31
	ФХМ	45.03	8.26	7.08	39.63		0.0011	
144 (143.88)	XRD	30.60	16.10	10.50	24.20	11.60	7.00	8.62
	ФХМ	37.82	4.50	14.75	42.91		0.0075	
236 (236.78)	XRD	44.70	22.30	14.00	6.90	8.10	4.00	6.775
	ФХМ	51.94	8.58	16.70	22.77		0.0080	
333 (332.156)	XRD	50.70	5.00	8.90	2.00	25.40	8.00	7.443
	ФХМ	43.02	6.62	10.62	39.73		0.0042	
357 (357.94)	XRD	40.80	12.20	6.90	12.60	20.50	7.00	26.005
	ФХМ	41.06	0.55	9.51	48.87		0.0017	
430 (429.86)	XRD	38.60	16.70	15.20	8.20	14.30	7.00	8.825
	ФХМ	39.71	4.03	15.62	40.64		0.0032	
455 (454.13)	XRD	48.70	10.30	6.70	14.50	10.70	9.00	16.665
	ФХМ	52.16	4.20	6.06	37.58		0.0018	
555 (555.08)	XRD	60.10	4.70	4.50	13.80	4.90	12.00	9.98
	ФХМ	52.91	4.59	6.70	35.79		0.0051	
570 (568.78)	XRD	61.80	3.70	5.10	10.30	7.00	12.00	9.89
	ФХМ	51.10	2.48	6.38	40.04		0.0020	

Следует отметить, что в результате моделирования мы получаем минеральные фазы, отличающиеся по химическому составу – иллиты, монтмориллониты, мусковит и хлориты. В случае рентгенофазового анализа

наблюдается большее количество минеральных разновидностей, различающихся структурно (иллит-сметтит, иллит, мусковит, хлорит, хлорит-сметтит, каолинит).

В этом случае также анализировались пробы, максимально близкие, но, тем не менее, не идентичные по составу. Вероятно, это также повлияло и на погрешность расчетов. Содержание иллит-сметтита и хлорита в осадках показывают наилучшую сопоставимость с данными рентгенофазового анализа. Отклонения вызваны значительными различиями между расчетными и лабораторными данными по мусковиту и каолиниту. Каолинит в рассчитанных образцах не реализуется отдельной фазой, а входит в твердый состав иллитов. Мусковит в модели реализуется в меньшем количестве, чем показывает анализ. Большая часть калия в системе относится к иллитам. Мусковит – ксеногенный минерал, вынесенный из пород физическим выветриванием, и в условиях низких температур-давлений, заданных в системе, он не приоритетен.

Таким образом, несмотря на сложность в сопоставлении различных данных, моделируемый состав может использоваться для анализа содержания глинистых минералов (индикаторов климата) в осадочных отложениях.

Самый длинный керн байкальских осадков (600 м) получен с Академического хребта. Моделирование минерального состава проведено по всему 600-метровому разрезу с высокой детальностью, что позволило получить новые знания о позднекайнозойской истории природной среды.

Расчет минерального состава донных осадков из скв. BDP-98 проведен на ПК Селектор. Исходными данными для моделирования является химический состав донных отложений, полученный методом рентгено-флуоресцентного анализа. В интервале 250–300 м данные по химическому составу керна отсутствуют. Точки определения химического состава для моделирования выбраны с частотой 5–10 см, что определило средний временной интервал в 10-15 тыс. л. Распределение реализованных минеральных фаз по разрезу представлено на рис. 11.

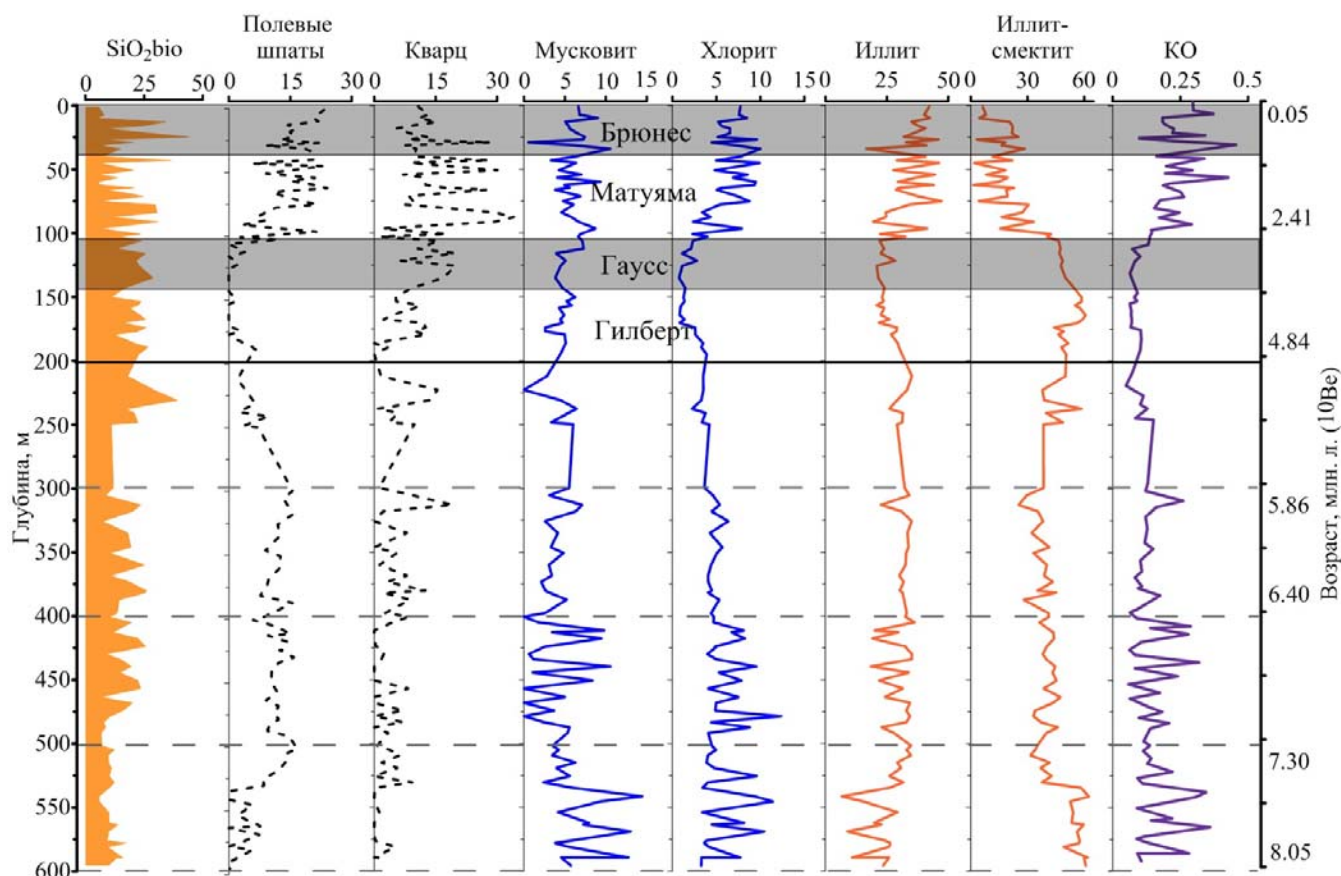


Рис. 11. Минеральный состав (содержание в весовых процентах) осадков скв. BDP-98 по данным ФХМ. Заливкой отмечены установленные палеомагнитные эпизоды ().

В палеоклиматической реконструкции, кроме рассчитанных количественных значений содержания минералов в пробе, был использован коэффициент обломочности (КО). Значения КО сопоставлены с содержанием биогенного кремнезема, и для подавляющей части образцов была установлена обратная зависимость этих величин (см. рис. 11). В некоторых точках эта взаимосвязь нарушается. Наиболее вероятная причина – это неодинаковая скорость реакции озерной системы на изменения климата. Продуцирование биогенного кремнезема и интенсивность выветривания могут меняться не когерентно.

4.2.2 Селенгино-Бугульдейская перемычка, Байкал

Минеральный состав донных осадков станции 24GS, выполненный по 50 пробам керна, сопоставлен с результатами минералогического исследования

опорных горизонтов этого же керна методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 12, 13).

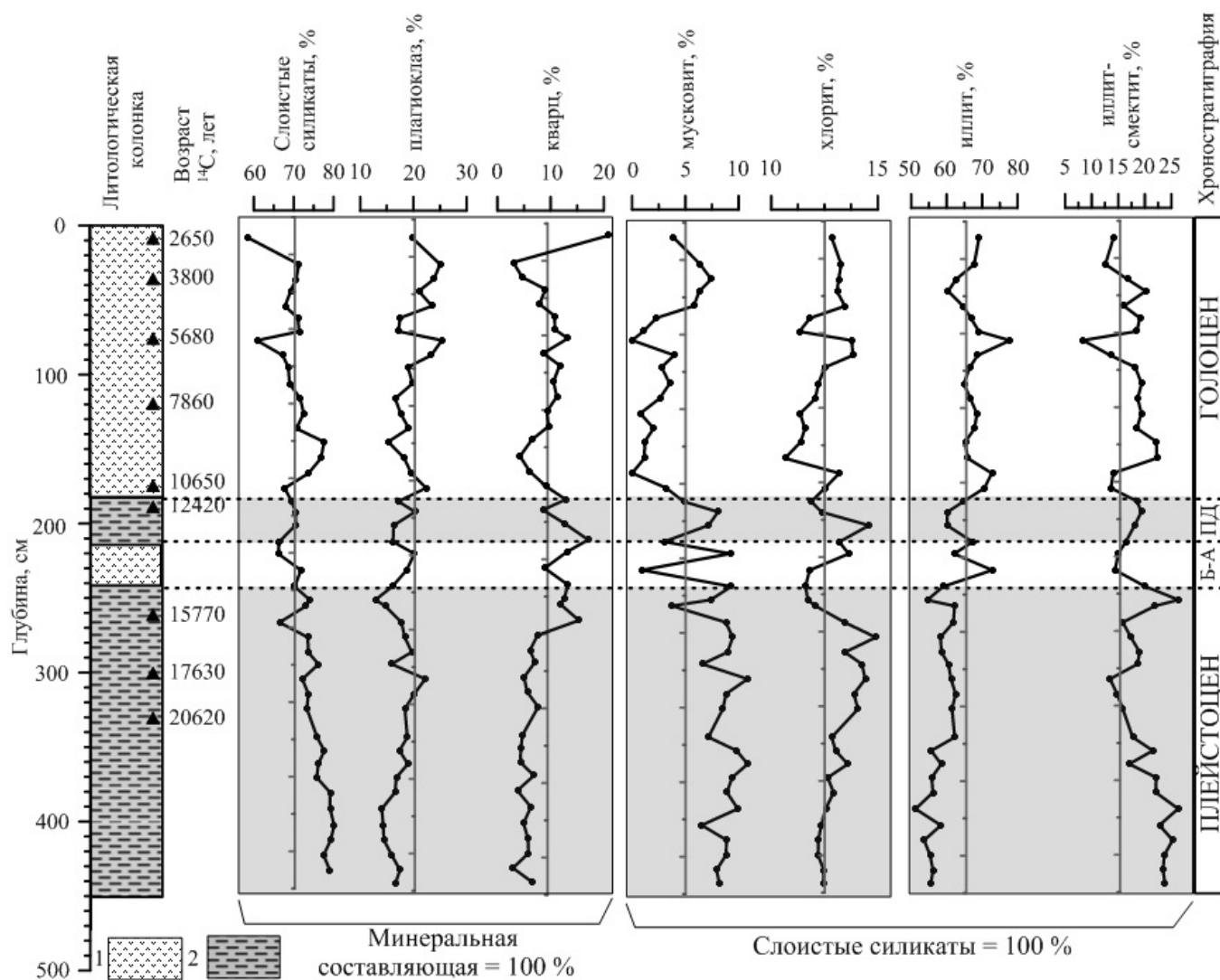


Рис. 12. Распределение минеральных компонентов в голоцен-плейстоценовых осадках оз. Байкал (VER93-2 st. 24GC) по данным ФХМ. 1 – диатомовый ил; 2 – бездиатомовая ледниковая глина; Б-А – потепление, Беллинг-Аллеред; ПД – похолодание, Поздний Дриас.

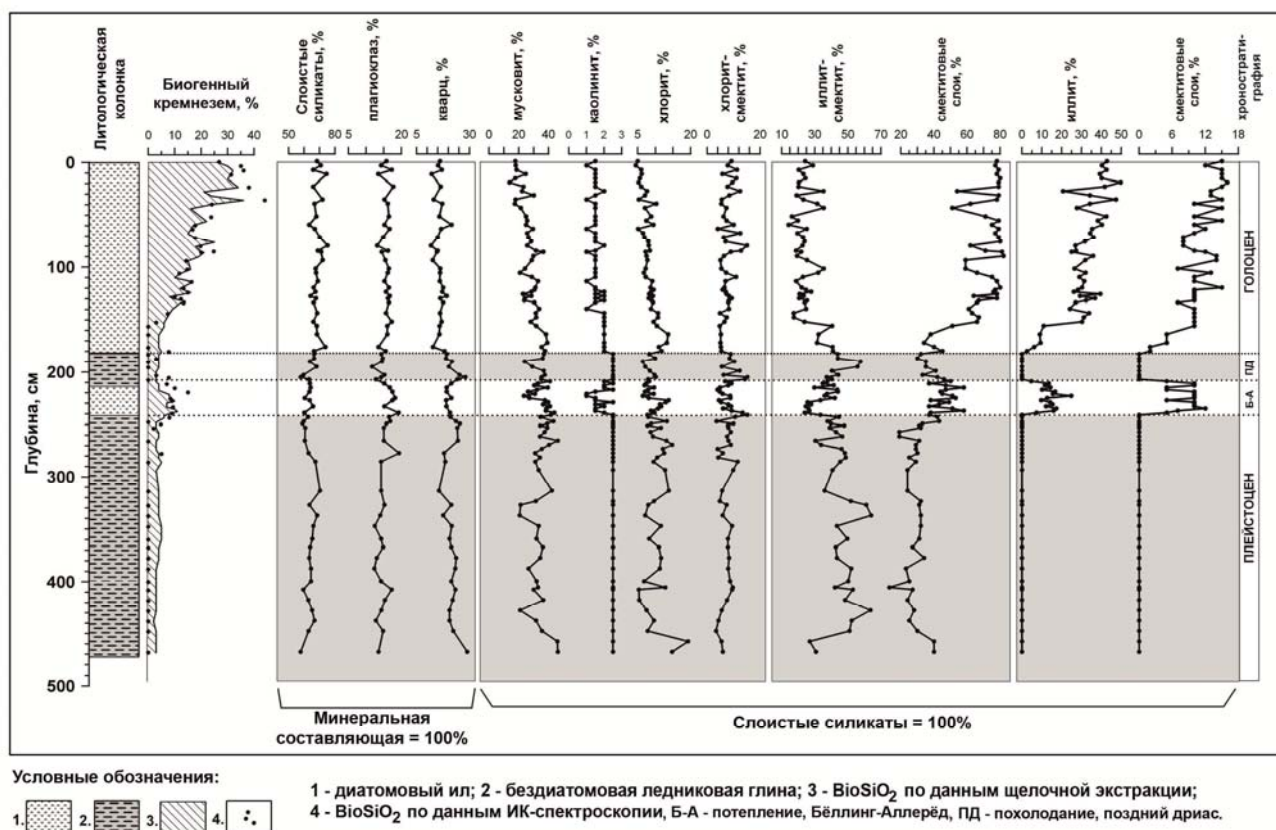


Рис. 13. Вертикальные профили распределения минеральных компонентов в голоцен-плейстоценовых осадках оз. Байкал, вскрытых гравитационным керном VER93-2 st.24GC на Селенгино-Бугульдейской перемычке по данным XRD-анализа.

Установлено, что по всему осадочному разрезу преобладают глинистые минералы, на долю иллита приходится свыше 40 %. Рассчитанная кристаллохимическая формула иллита - $\text{K}_{0.5}\text{FeAl}[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В нижних ледниковых глинах его содержание снижается, наивысшие значения обнаружены в верхнем (голоценовом) интервале. Согласно данным ФХМ, содержание иллит-сметтита по разрезу меняется от 5 до 25 %; на протяжении всего разреза преобладают минералы $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и в меньшем количестве $\text{Ca}_{0.187}\text{Na}_{0.0205}\text{K}_{0.0205}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.141}\text{Mg}_{0.336}\text{Al}_{0.07}\text{Si}_{3.93}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Вероятно, что эту группу минералов следует соотносить с хлорит-сметтитом, определенным XRD-анализом. Содержание хлорита и мусковита, являющихся индикаторами холодного климата, выше в ледниковых глинах. Наиболее ярко это выражено в изменении содержания мусковита (5–10 % в ледниковых глинах, 0–5 % в

диатомовых илах), что в целом хорошо соответствует XRD-анализу. В модели реализуются магниевые ($Mg_{4.5}Al_3Si_{2.5}O_{10}(OH)_8$) и железистые ($Fe_5Fe_2Si_3O_{10}(OH)_8$) минералы хлоритов.

4.2.3 Баргузинская впадина

В сотрудничестве с коллегами из Института Земной коры СО РАН исследован минеральный состав осадков Баргузинской впадины, вскрытых бурением в 2012 году (скважина 513).

Моделирование проведено по 43 точкам с установленным химическим составом. В модель включены карбонаты, отмечающиеся в следовых количествах в нижних интервалах керна. Результаты расчета приведены на рис. 14

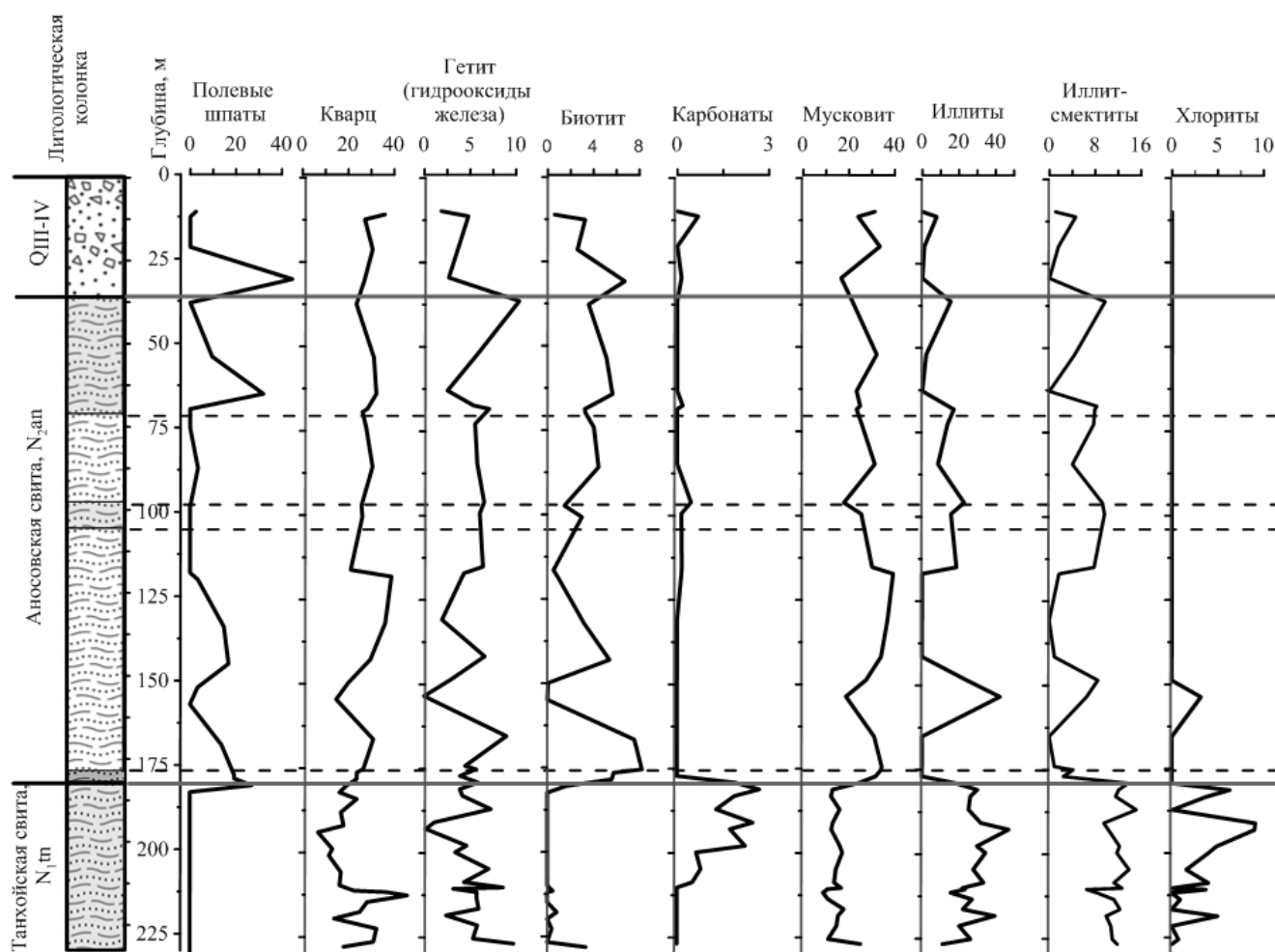


Рис. 14. Изменение минерального состава (в весовых процентах) осадков из скв. 513 в зависимости от глубины.

Согласно расчетам, минеральный состав осадков скв. 513 – это механическая смесь кварца, полевых шпатов, мусковита и глинистых минералов

(рис. 14). Характерными глинистыми минералами для отложений танхойской свиты являются иллит, хлорит и иллит-сметтит. Отмечается присутствие карбонатных минералов в верхней части танхойской свиты. Для минерального состава ановской свиты характерно почти полное отсутствие хлоритов, повышенное содержание мусковита и биотита в осадках. Явного разделения отложений ановской свиты и современных четвертичных по минеральному составу не отмечается.

Одной из задач моделирования являлось стратиграфическое разделение ановской и танхойской свит в исследуемом разрезе. В результате показано, что микроклин и биотит, являющиеся характерной особенностью ановской свиты и переходного слоя, отсутствуют в танхойской свите. Результаты физико-химического моделирования минеральных фаз подтверждены рентгеновским исследованием образцов.

4.2.4 Озеро Баунт

Преобладание глинистых минералов в осадках характерно и для верхнего слоя донных озера Баунт. Рентгеноструктурным анализом по четырем пробам уверенно определяются следующие минералы и минеральные виды: кварц, альбит, ортоклаз, клинохлор, мусковит и кордиерит. Карбонатных минералов не обнаружено. Глинистые смешаннослойные минералы присутствуют в осадке, но их диагностика затруднена.

Детальный минеральный состав всего разреза был смоделирован на ПК «Селектор». Предварительно методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) изучен каждый сантиметр осадка из керна, именно эти данные о химическом составе использовались для моделирования. В модель минерального состава включено 143 пробы с шагом 1 см. Результаты моделирования представлены на рис. 15.

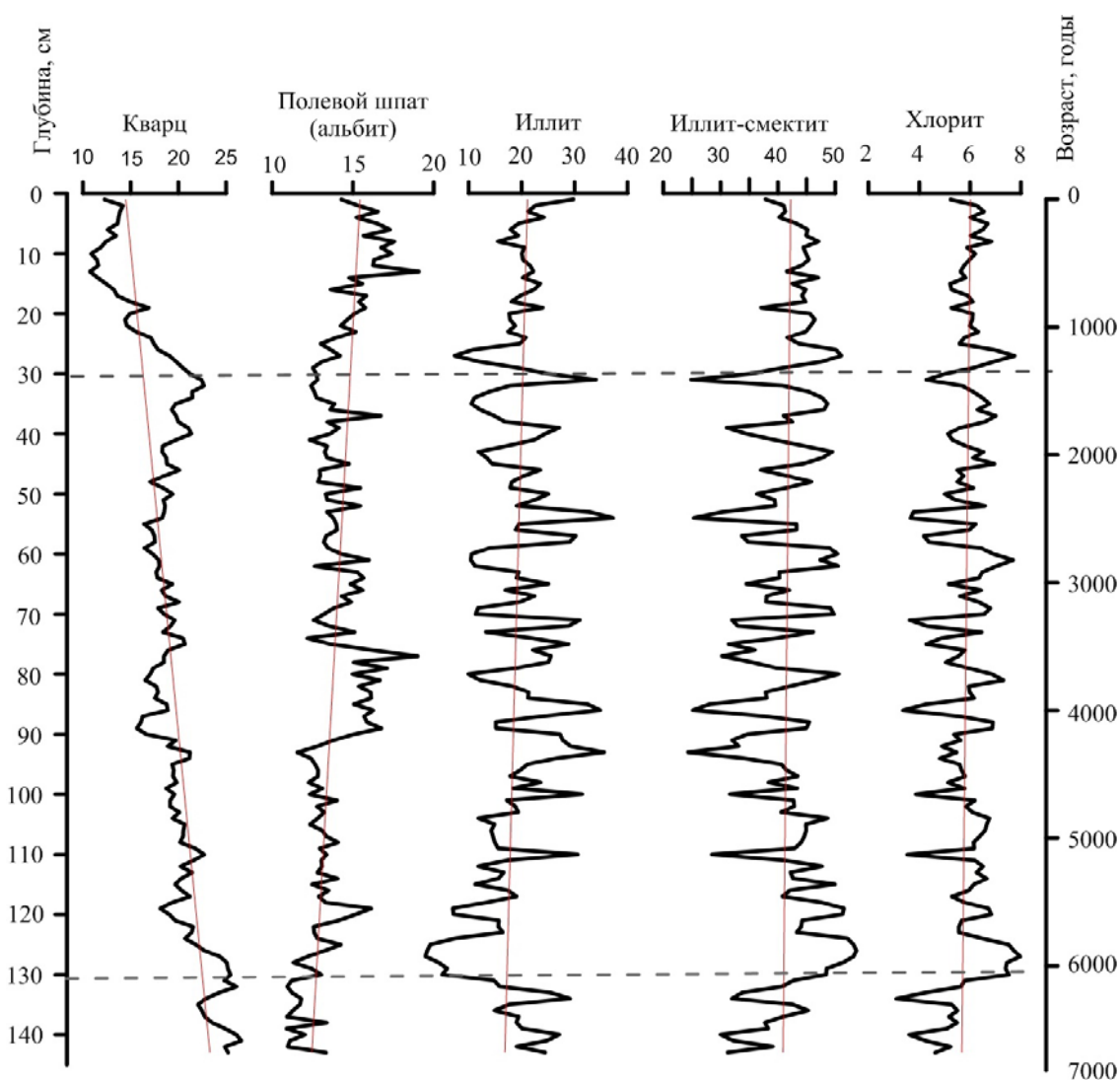


Рис. 15. Распределение минеральных компонентов в голоценовых осадках оз. Баунт (Бнт-13) по данным ФХМ (в весовых процентах). Красной линией обозначен линейный тренд изменения содержания минералов.

Нижний интервал (143-130 см) отличается по минеральному составу от вышележащих интервалов. Для него характерно повышенное содержание иллита и кварца, количество хлорита, индикатора холодного климата, минимально. Вверх по разрезу количество кварца и полевых шпатов уменьшается, общее количество глинистой компоненты осадков сохраняется, изменения происходят только в соотношении иллитов, иллит-сметитов и хлоритов. Согласно расчетам, реализуются миалы иллитов $K_{0.5}AlFeAl_{0.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$ и $K_{0.63}Na_{0.017}Ca_{0.145}Al_{1.321}Fe_{0.294}Fe_{0.046}Mg_{0.349}Al_{0.579}Si_{3.421}O_{10}(OH)_2$. В иллит-сметитах преобладает $Ca_{0.187}Na_{0.0205}K_{0.0205}Al_{1.52}Fe_{0.141}Mg_{0.336}Al_{0.07}Si_{3.93}O_{10}(OH)_2$, в меньшем

количестве присутствует $\text{Na}_{0.27}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.02}\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.22}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{3.94}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, и в основании разреза, а также в единичных пробах присутствует минал $\text{Ca}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Для хлоритов, по данным ФХМ, характерен преимущественно железистый состав $\text{Fe}_5\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, разбавленный миалом магнезиального состава $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_3\text{Si}_{2.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

4.2.5 Озеро Хубсугул

Осадки озера Хубсугул исследовались и химическими, и минералогическими методами анализов, но при этом нам не удалось установить интервалы с одновременно определенной минералогией и химией. Данные о химическом составе отсутствуют в открытом доступе. Поэтому из хубсугульских кернов выбран керн ст. HSG-01-01, описанный в монографии [Солотчина, 2009].

Недостаточное число проанализированных химическим анализом проб из разреза хубсугульских осадков не позволяет построить высокоразрешающую палеоклиматическую запись плейстоцен-голоценовых изменений в регионе. Моделирование проведено по 8 точкам, включающим плейстоценовые глины и голоценовые диатомовые илы (рис. 16)

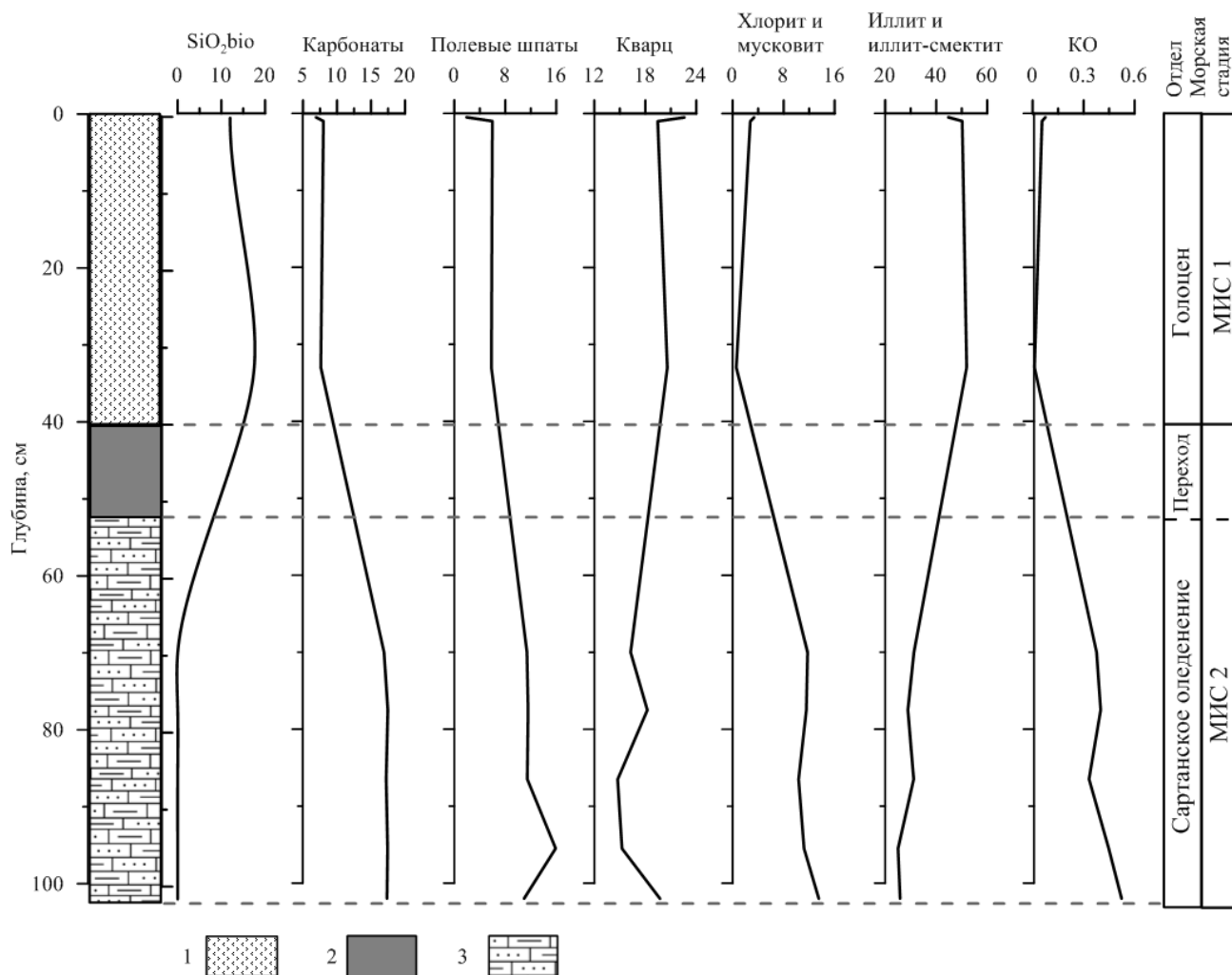


Рис. 16. Вертикальные профили распределения КО и минеральных компонентов в плейстоцен-голоценовых осадках оз. Хубсугул, ст. HSG-01-01, содержание в массовых процентах. 1 – диатомовый ил; 2 – тонкослоистый переходный слой; 3 – карбонатная алевритистая глина.

Установлена следующая закономерность в распределении минеральных фаз: иллит и иллит-сметтит преобладают в голоценовой части разреза, их количество изменяется от 25 % в сартанских глинах, залегающих в основании разреза, до 50 % в голоценовых диатомовых илах. Содержание хлорита от 11 % в осадках сартанского оледенения и снижается до 2 – 3 % в голоценовых отложениях. Мусковит присутствует только в нижних интервалах разреза – 2,5 %. Содержание полевых шпатов в карбонатных глинах составляют 16 %, а в диатомовых илах не более 8 %. Карбонаты присутствуют повсеместно, но в голоценовых осадках это терригенный доломит, а в ледниковую эпоху это

низкомагнезиальный аутигенный кальцит. О холодном климате свидетельствует наличие в осадках карбонатов, мусковита и хлорита. Изменение КО по разрезу, представленное на рис. 16, отражает общую тенденцию потепления климата от плейстоцена к голоцену.

4.3 Использование минерального состава осадков в палеоклиматических реконструкциях

Расчетный минеральный состав и КО использованы в реконструкции палеоклимата как с целью подтвердить уже известные климатические события региона, так и с целью обнаружить новые, ранее не установленные интервалы изменения природной среды. В главе приводится сопоставление расчетных данных с результатами предыдущих исследований донных осадков методами палинологического и диатомового анализов для длительного интервала геологического времени, начиная с миоценовой эпохи.

4.3.1 Миоцен

Миоценовую климатическую историю региона можно реконструировать по результатам исследования осадков с Академического хребта (скв. BDP-98). Результаты моделирования подтвердили, что осадки нижнего интервала керна (480–600 м), сформировавшиеся вблизи палеодельты р. Баргузин около 6–8 млн л. н., содержат грубозернистый материал. Климат байкальского региона в миоцене по палинологическим данным оценивается как умеренно-теплый, среднегодовые температуры были не ниже +10 °С [Попова, 1981, Воробьева, Мац, Шимараева, 1995]. Рассчитанный нами минеральный состав интервала отличается большим разбросом значений содержания минералов-индикаторов. Количество мусковита, хлоритов и иллитов согласно результатам ФХМ меняется в широких пределах. Значения КО для этого интервала изменяются от 0,089 до 0,360 и слабо коррелируют с содержанием биогенного кремнезема. Основная причина этого явления в том, что скорость осадконакопления в этот период достигала 28 см/1 000 лет [Кузьмин и др., 2014], и большое количество грубообломочного материала, сносимого водотоками, могло замаскировать роль климата в процессе формирования осадка. Таким образом, расчетные данные в первую очередь

указали на изменение гидродинамических условий осадконакопления. Вывод очевиден: в этом интервале минеральный состав как надежный индикатор палеоклимата не работает. В миоценовых осадках Баргузинской впадины отмечается большое количество глинистых иллитов и иллит-сметтитов, характерных минералов почв, что в целом соответствует реконструкциям теплого климата.

В интервале осадков 300–480 м (скв. ВDP-98), согласно литологическим данным, также присутствует грубозернистая фракция, скорость осадконакопления остается относительно высокой (15 см/1 000 лет) [Кузьмин и др., 2014]. Этот временной интервал (6,6–5 млн лет) характеризуется повышенным температурным режимом относительно предшествующего и последующего этапов [Воробьева, Мац, Шимараева, 1995]. Вверх по разрезу, согласно расчетным данным, происходит уменьшение количества обломочных мусковита и хлорита, изменения значений КО становятся менее контрастными и в целом ниже, чем в предыдущем периоде (от 0,058 до 0,319). Таким образом, и в данном интервале величины КО в первую очередь указывают на изменение условий седиментации и недостаточно корректно отражают климатические сигналы.

4.3.2 Плиоцен

Установлено, что позднее 5 млн. л.н. (глубина 270 м в скв. ВDP-98) очертания палеобассейна оз. Байкал стали близки с его современными очертаниями [Коллектив, 1998]. Климат этого периода был в регионе еще достаточно теплым и умеренно-влажным, но уже к концу плиоцена он стал суровее, усилилась его континентальность. Январские температуры понизились до -20 °С, а среднегодовое количество осадков уменьшилось до 300–400 мм/год [Воробьева, Мац, Шимараева, 1995]. На графике (рис. 11) интервал 300–110 м (250 – 110 м., по наличию анализов проб химического состава) характеризуется низкими, неконтрастными значениями КО. Среднее арифметическое КО для интервала наиболее низкое для всего разреза байкальских осадков – 0,092, при минимальном значении 0,049 и максимальном – 0,157. Амплитуда изменения содержаний минералов-индикаторов физического выветривания – хлоритов и

мусковита не велика, но количество иллита и иллит-смектита меняется в широких пределах. Однако иллит-смектит – индикаторы теплого климата [Солотчина, 2009] - явно преобладают.

В отложениях Баргузинской впадины, сформировавшихся в этот период, отмечается увеличение обломочных слюд (мусковит, биотит) и уменьшение смешанослойных иллитов и иллит-смектитов по сравнению с нижележащими миоценовыми осадками. Такая смена минерального состава также свидетельствует о похолодании и преобладании физического выветривания над химическим.

Значимым событием в эволюции природной среды байкальского региона стало влияние очередной фазы воздымания Тибетского плато, начавшееся около 4,5 млн лет. Результаты этого тектонического события стали заметны в Байкальском регионе на рубеже 2,5–3 млн лет [Кузьмин и др., 2008, Zheng et al, 2000]. Начиная с этого времени, климатическая система Земли стала представлять собой регулярную смену ледниковых и межледниковых периодов.

Высокоразрешающие записи минералогического состава глин и геохимические данные из донных отложений оз. Байкал свидетельствуют об усилении процессов физического выветривания в бассейне озера в условиях активизации тектонической деятельности и интенсификации Сибирского атмосферного максимума 2,8–2,5 млн л. н.. Повышение содержания песчаной фракции в байкальских отложениях, сформировавшихся позднее этого возрастного рубежа, позволяет предположить, что регион был тектонически активен на протяжении длительного временного интервала от 3,4 до 2,4 млн л. н.. Максимальной интенсивности тектоническая активность достигла 2,65 млн л. н. [Кузьмин, Ярмолюк, 2006]. Совпадение во времени тектонических и климатических перестроек в Байкальском регионе указывает на то, что поднятие в пределах Гималайской горной системы могло быть одним из спусковых механизмов оледенения в Северном полушарии в начале квартала. Тектонически обусловленное поднятие Гималайских гор, начавшееся с конца миоцена, сделало эту горную систему серьезным препятствием на пути генерального переноса

влажных атлантических масс на восток. Именно эта фаза воздымания рассматривается как одна из основных причин постепенной аридизации климата внутренних районов северо-западной части Китая [Карабанов, 1999].

В байкальских донных осадках следы оледенения 3–2,5 млн л. н. отмечаются с глубины 110 м и выше наличием озерно-ледниковых глин с элементами ледового разноса [Коллектив, 2000, Карабанов, 1999]. Возрастной рубеж этого похолодания совпадает по возрасту с положением нижней границы хрона обратной полярности Гаусс-Матуяма (2,82–2,48 млн л. н.) [Gee, Kent, 2007] и нижней границы квартера, позднее которой процессы оледенения интенсифицировались во многих регионах. В Западной Европе это похолодание сопоставляется с Претигеленом, на Северо-Американском континенте этому похолоданию соответствуют отложения самой древней морены Элк-Крик и вымирание теплолюбивых элементов в фауне позвоночных [Карабанов и др., 2000].

Интервал 2,8–2,5 млн л. н. характеризовался также глубокими изменениями состава региональной растительности [Безрукова и др., 1999, Bezrukova et al., 2003, Demske, Mohr, Oberhaensli, 2002]. До 2,8 млн л. н. в регионе преобладали хвойно-широколиственные леса с господством европейских елей, диплоидных сосен, тсуги, лещины, дуба, граба, липы (рис. 17, broad-leaved/coniferous forests), означая теплый и влажный климат. Линейный тренд постепенного повышения относительного обилия пыльцы пихты *Abies sibirica*-type и пыльцы сосны сибирской *Pinus sibirica*-type (рис. 17), особенно четко проявившийся позднее 2,8 млн лет, означает снижающийся уровень среднегодовых значений атмосферных осадков и нарастающее похолодание климата.

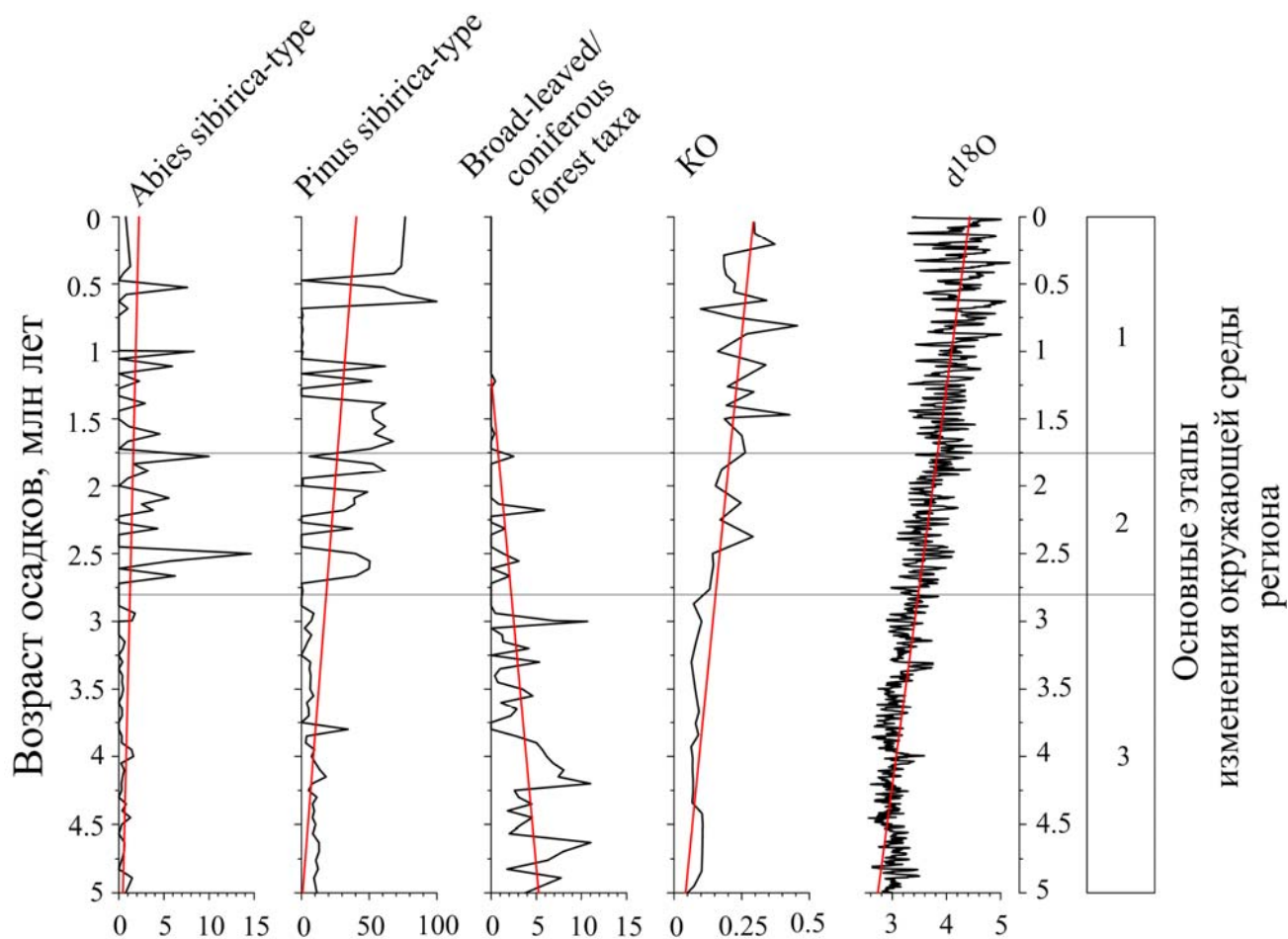


Рис. 17. Обобщающий график изменения процентного содержания избранных пыльцевых таксонов – индикаторов изменения климата в осадках скважины BDP-96 в сопоставлении с вариациями значений CO_2 и суммарной изотопно-кислородной записи по бентосным фораминиферам ($d^{18}O$), рассматриваемой как индикатор динамики глобальной климатической системы [Lisiecki, Raymo, 2005].

Линейный тренд в шкале обилия представителей флоры умеренно-широколиственных лесов (broad-leaved coniferous taxa), в настоящее время не произрастающих в Байкальском регионе, демонстрирует постепенное сокращение теплолюбивой растительности, по крайней мере, начиная с 5 млн л. н. Более аридный климат, как определяющий фактор изменения палеосреды в Байкальском регионе, установился одновременно с началом аккумуляции лессовых отложений в Китае, что интерпретируется как инициация ледникового времени в Азии в квартере [Кузьмин и др., 2008]. У границы квартера происходит и синхронное с

палинологическими показателями повышение значений КО (см. рис. 17) в ответ на усиление процессов физического выветривания в условиях более холодного и аридного климата.

Следующий период усиления физического выветривания и эрозионного сноса в котловину оз. Байкал грубообломочного материала наступил 2–1,5 млн л. н., что отчетливо выражено на графике (см. рис. 17). Такое изменение характера осадконакопления согласуется с продолжавшимся трендом изменения климатических условий в регионе в интервале времени 2,8–1,5 млн л. н. Палинологические индексы природной среды свидетельствуют о наступлении еще более холодного климата, приведшего к почти полному исчезновению элементов широколиственной лесной растительности и замещению ее бореальными лесами с господством сосны сибирской, пихты. Сравнение КО и палинологических индексов динамики региональной природной среды с изотопно-кислородной записью изменения глобального климата (см. рис. 17, шкала $d^{18}O$) показывает высокую чувствительность регионального климата на его глобальные вариации. Изменения в составе сообществ фитопланктона, диатомовых водорослей, также происходивших в интервале 1,8–1,3 млн л. н., подтверждают глубокие изменения природной среды этого времени [Tani et al., 2009, Prokopenko, Khursevich, 2010].

4.3.3 Поздний плейстоцен и голоцен

Позднеплейстоцен-голоценовый переход от ледникового периода к современному климату прослеживается в осадках ст. 24GC Селенгино-Бугульдейской перемычки оз. Байкал, а также в осадках оз. Хубсугул.

Моделированием минерального состава установлено, что по всему осадочному разрезу st.24GC преобладают глинистые минералы, на долю иллита приходится свыше 40 %. В нижних ледниковых глинах его содержание снижается, наивысшие значения обнаружены в верхнем голоценовом интервале. Содержание иллит-сметтита, согласно расчетам, по разрезу меняется от 5 до 25 %. Содержание хлорита и мусковита, индикаторов холодного климата, выше в ледниковых глинах. Наиболее ярко это выражено в изменении содержания

мусковита (5-10 % в ледниковых глинах, 0-5 % в диатомовых илах), что в целом хорошо соответствует XRD-анализу.

По результатам ФХМ в отложениях Селенгино-Бугульдейской перемычки обнаружены кварц и полевой шпат (альбит) из неслоистых минералов. Содержание кварца колеблется от 3 до 16 %, полевого шпата от 12 до 25%. В интервале от 240 см от поверхности бурения (13.75 тыс. л. н.), отмечается колебания содержания иллита и мусковита. Полученные ранее палеоклиматические записи [Коллектив..., 2001] свидетельствуют о начале потепления (13.75 тыс. л. н.), за которым последовал период кратковременного похолодания (12.4 тыс. л. н.). Весь интервал от 240 до 180 см характеризуется тем, что осадок накапливался в нестабильной климатической обстановке. Это заметно по резким изменениям в минеральном составе, что также может быть связано с таянием ледников и поступлением в озеро большого количества разнообразного осадочного материала. В голоцене, возрастная граница которого определена методом AMS¹⁴C датирования и находится на глубине керна в 180 см, преобладал теплый климат. Верхний, голоценовый, интервал осадков характеризуется большим содержанием глинистых минералов иллита, иллит-сметтита – индикаторов теплого климата и активного почвообразования [Коллектив..., 2001]. В целом результаты, полученные с помощью ФХМ, находятся в хорошем соответствии с данными XRD анализа, в чем можно убедиться, сравнив рисунки 12 и 13.

Итак, нашими исследованиями было подтверждено, что донные отложения станции 24GC сформировались в различных природно-климатических условиях – в ледниковое и межледниковое время. Как показано ранее [Кузьмин и др., 2009], изменение содержания биогенного кремнезема отражает смену ледниковой обстановки межледниковой, поэтому холодные и теплые климатические периоды могут быть идентифицированы по его содержанию. Установлено, что изменение величины КО по моделируемым и аналитическим данным также отражают смену климатических условий (рис. 18).

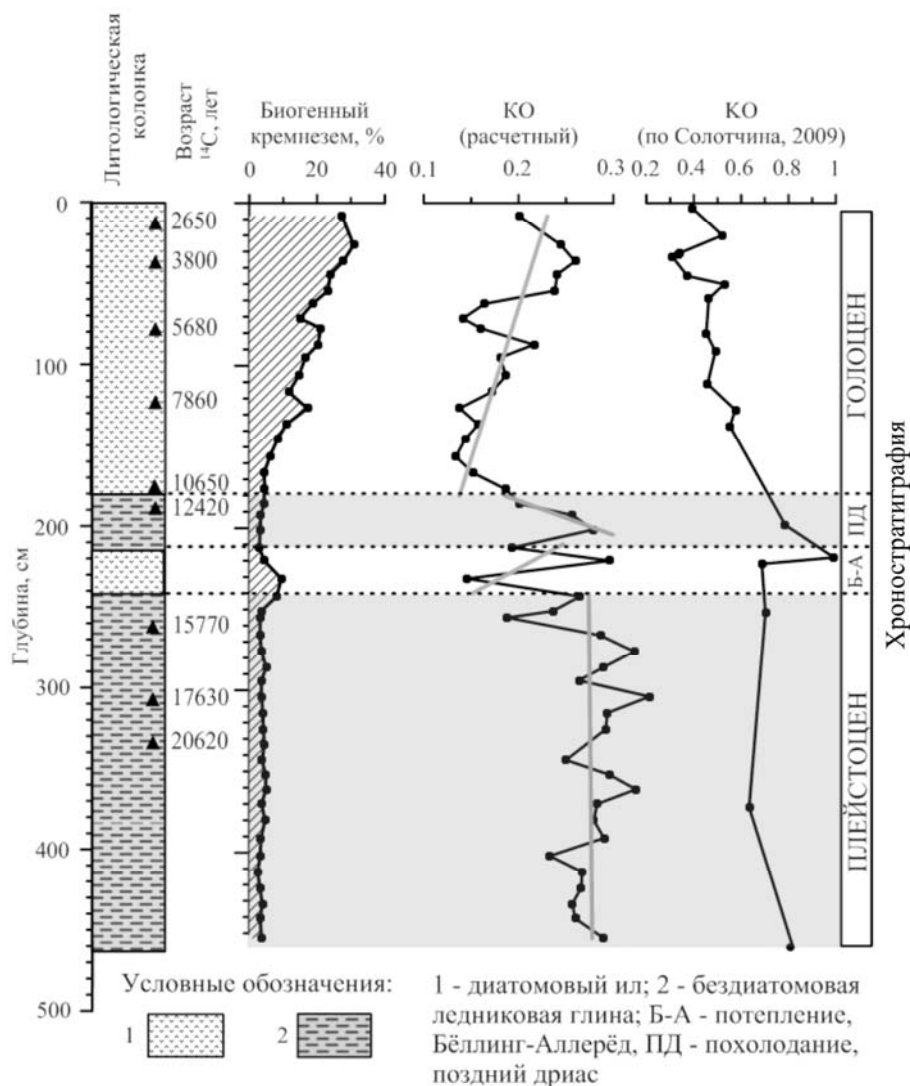


Рис. 18. Изменение значений коэффициента обломочности (КО) по расчетным и XRD данным в донных отложениях ст. 24GC.

Наиболее молодые голоценовые осадки изучены в керне озера Баунт. Ранее коллективом авторов [Безрукова и др., 2017] была реконструирована следующая последовательность событий Северного Прибайкалья.

Полученные геохимические и палинологические записи из донных отложений оз. Баунт оказались чувкими индикаторами изменчивости природной среды региона. Выделены три этапа в развитии природно-климатических условий в Баунтовской котловине. Относительно теплый и сухой климат здесь имел место в конце оптимального периода голоцена около 6900-6000 л.н., вероятно, из-за еще повышенной солнечной инсоляции, активного Восточно-Азиатского муссона и теплой северной Атлантики. Более теплые, чем современные условия,

обеспечивали деградацию многолетнемерзлых пород, повышенное химическое выветривание и снос в озеро больших объемов насыщенных тонкодисперсной органикой отложений.

Бнт-13-3 (143-130 см от поверхности керна или около 7000-6000 л.н.) – на этом интервале отмечается максимальное содержание пыльцы древесных растений и *Pinus sylvestris*, а пыльцы кустарников и наземных трав, наоборот, минимальные для всего керна [Безрукова и др., 2017]. В расчетной минералогии отмечается минимальное содержание иллит-сметита и хлоритов на фоне максимального содержания иллитов в осадках.

Бнт-13-2 (130-30 см или около 6000-1500/1000 л.н.) - в отложениях этого интервала керна наблюдается постоянное повышение значений Rb/Sr на фоне постепенного снижения обилия пыльцы *P.sylvestris* и группы древесных и повышения – пыльцы кустарников и наземных трав. А в расчетной минералогии наблюдаются колебания в значениях количеств минералов. В целом для интервала характерно преобладание глинистых минералов.

Бнт-13- (30-5 см или около 1500/1000-200/150 л.н.) – в отложениях этой части керна отмечен небольшой рост значений всех геохимических индексов. Обилие пыльцы древесных растений продолжает снижаться. В минеральном составе наблюдается выравнивание трендов, резких перепадов в содержании минералов не отмечается. Интервал характеризуется увеличением доли полевых шпатов в осадке, резким падением содержания кварца. Среди глинистых минералов выделяется уменьшение доли иллитов по сравнению с нижележащими слоями.

Палинологическими исследованиями и геохимическими индикаторами выявлено, что нестабильные природно-климатические условия в бассейне оз. Баунт существовали около 6000-1500/1000 л.н. Сумма геохимических и палинологических индексов свидетельствует о похолодании, активизации многолетней мерзлоты, затухании химического выветривания, повышении частоты и мощности склоновой эрозии, приводившей к сносу и поступлению в озеро большего объема крупного терригенного обломочного материала и

органического и минерального происхождения. В расчетном минеральном составе отмечается значительный разброс значений в содержании минералов.

Климат последних 1500-1000 лет в бассейне оз. Баунт был в целом холоднее современного и характеризовался продолжающимся сокращением лесной растительности. Менявшиеся значения геохимических индексов также поддерживают продолжавшееся похолодание и/или усиление сноса в озеро аллохтонного минерального материала. Причин активизации склоновых процессов последнего тысячелетия в бассейне оз. Баунт могло быть несколько: ухудшение общих климатических условий Северного полушария, химико-физические свойства пород в водосборном бассейне озера, природные и антропогенно-обусловленные пожары, изреженность растительного покрова, современное потепление. Возможно, увеличение доли невыветрелых полевых шпатов в осадке в первую очередь свидетельствует об активизации склоновых процессов.

В целом, следует сделать вывод, что моделирование минерального состава озерных отложений байкальской рифтовой зоны позволило дополнить и /или для отдельных этапов детализировать геологическую и климатическую историю региона, начиная с миоцена и до современности. По преобладанию глинистых смешанослойных минералов прослежен наиболее теплый климатический период – миоцен (8-5 млн л. н.), далее некоторое похолодание отмечается в плиоцене (5-2,5 млн л. н.), и после чередования ледниковых и межледниковых периодов плейстоцена наступило голоценовое межледниковье. Расчитанный минеральный состав позволяет выявить изменения климатических условий и седиментации. На примере исследования байкальских осадков из скважины BDP-98 нам удалось проследить смену таких обстановок. Большое количество грубообломочных кварца, полевых шпатов, характерны для осадков, сформированных в зоне влияния дельты крупной реки (Палеобаргузина). После смены условий осадконакопления на более стабильные, наблюдаемые изменения в соотношении минералов уже свидетельствует о климатических событиях. Подробное изучение чередований ледниковых и межледниковых периодов можно провести на

основании смоделированной минералогии плейстоценовых осадков. В этом случае данные по расчетной минералогии и коэффициенту обломочности следует соотносить с содержанием биогенного кремнезема в осадках.

Границу между сартанским оледенением и голоценовым межледниковьем можно проследить во всех изученных разрезах. Но при этом особенности геологического строения водосборных бассейнов оказывают влияние на идентификацию этой границы. В осадках озера Хубсугул смена климата отражается в отсутствии карбонатов в верхнем (голоценовом) интервале осадков, в байкальских осадках с потеплением климата голоцена увеличивается накопление смешанослойных алюмосиликатов.

Голоценовые климатические события могут быть установлены на основе изучения осадков скв. 24 и озера Баунт. Результаты проведенного нами моделирования также четко определили общий тренд потепления, а также голоценовый оптимум 7-6 тыс. л. н.

Таким образом, использование метода физико-химического моделирования на ПК «Селектор», в совокупности с исследованиями биогенных и химических особенностей озерных осадков, позволяет получить более надежную комплексную информацию о климатических и геологических условиях, существовавших в регионе в прошлом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное литолого-минералогическое и геохимическое изучение донных озерных отложений имеет важное научное и прикладное значение для исследования процессов образования осадков, и реконструкции геологических и климатических событий кайнозоя в исследуемом регионе.

На формирование минерального состава отложений оказывает влияние множество факторов, ведущими являются состав горных пород, обрамляющих озеро, и климат. На рассматриваемом промежутке времени (последние 8 млн лет) кардинального изменения состава пород и рельефа водосборных бассейнов изучаемых озер не происходило, следовательно, решающую роль в формировании минерального состава донных отложений играл климат, особенно, процессы выветривания пород водосборов.

Изучение глинистых минералов байкальских осадков осуществлялось методами ИК-спектromетрии, рентгенофазовым анализом. Эти методы являются дорогостоящими, трудоемкими; ими изучены лишь пробы из опорных горизонтов байкальских осадков. Экспрессное определение соотношения глинистых минералов с целью выявления палеоклиматических индикаторов можно осуществить при помощи математических методов, наибольшую эффективность показал метод физико-химического моделирования на ПК «Селектор».

В настоящей работе рассчитаны списки минералов для твердых растворов глинистых минералов – иллитов, иллит-смектитов, хлоритов. Установлено, что в модели наиболее достоверно отражается химический состав сложных алюмосиликатов. С помощью ПК «Селектор» рассчитывается итоговая стехиометрическая формула, а также термодинамические свойства (энтропия, энтальпия, энергия Гиббса) иллитов, иллит-смектитов, хлоритов. Такой подход впервые применен к глинистым минералам и показал хорошую сходимость с результатами экспериментальных исследований (например, расплавной калориметрии растворения). Рассчитанные этим методом термодинамические свойства не только повышают точность расчета минерального состава, но и сами по себе представляют интерес с точки зрения повышения комплексности

изучения осадочных пород и минералов. Их значения варьируют в теплые и холодные периоды и могут использоваться как индикаторы изменения условий природной среды.

Совершенствование способа расчета минерального состава осадков по химическому составу потребовало корректировки количества H_2O , включаемой в модель, поскольку количество воды, входящее в структуру слоистых силикатов, существенно меньше общей влаги в осадке. Этот прием значительно повысил точность расчетов. Несмотря на то, что метод физико-химического моделирования не может полностью заменить минералогический анализ, с некоторыми допущениями он может применяться при решении общих литологических задач, поскольку корректная адаптация модели для определенного типа пород занимает намного меньше времени, чем детальное минералогическое исследование.

Физико-химическое моделирование позволило получить экспрессную оценку минерального состава осадка и впервые рассчитать и предложить новый индикатор динамики природной среды - коэффициент обломочности (КО) – соотношения обломочных слоистых силикатов и глинистых минералов. Таким образом, показано, что на основании только химического состава пород, используя модель идеального твердого раствора, можно реконструировать условия выветривания в водосборном бассейне любого озера.

Выполненные расчеты для скв. BDP-98 (подводный Академический хребет) на интервале 0-600 м показали, что метод ФХМ позволяет получить достоверную экспрессную оценку минерального состава осадков всего разреза. На основе этих данных определен «коэффициент обломочности» (КО). КО определяет характер преобладавшего выветривания в водосборном бассейне: физическое или химическое. Наибольшую эффективность метод моделирования минерального состава, как способ реконструкции климата, показал на интервалах осадков, накопившихся в гемипелагических условиях (0–270 м). Таким образом, с помощью расчетного минерального состава были установлены основные климатические события (оледенения) в плейстоцене и определены условия

осадконакопления (авандельта-гемипелагические). Полученные методом ФХМ палеоклиматические записи хорошо согласуются с результатами палинологического и диатомового анализа.

Плейстоцен-голоценовую границу и коротковременные климатические события позднеледниковья (Дриас, Беллинг-Аллеред) установлены и по результатам моделирования осадков Селенгино-Бугульдейской перемычки (Байкал) и озера Хубсугул. Граница между сартанским оледенением и голоценовым межледниковым периодом четко прослеживается во всех изученных разрезах. Но при этом особенности геологического строения водосборных бассейнов оказывают влияние на степень четкости идентификации этой границы. В осадках озера Хубсугул смена ледниково-межледниковых климатических условий отражается в отсутствии карбонатов в верхнем голоценовом интервале осадков, в байкальских осадках с потеплением климата в голоцене увеличивается накопление глинистых смешанослойных алюмосиликатов.

События голоцена детально реконструированы по результатам моделирования минерального состава осадков озера Баунт. Согласно результатам моделирования минерального состава, установлен общий тренд потепления от финала среднего голоцена к современности, а также голоценовый оптимум 7-6 тыс. л. н. Оптимум голоцена по результатам ФХМ совпадает с оптимумом, выделенным по данным других методов исследования, и приходится на средний голоцен.

Таким образом, использование метода физико-химического моделирования на ПК «Селектор» в совокупности с исследованиями биостратиграфических и химических характеристик озерных осадков, позволяет значительно дополнить и детализировать комплексную информацию о климатических и геологических условиях региона в прошлом. Эффективное применение этого подхода к изучению минерального состава осадков возможно и для других осадочных разрезов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авченко О. В. Основы физико-химического моделирования минеральных систем / О. В. Авченко, К. В. Чудненко, И. А. Александров – М. : Наука, 2009. – 229 с.
2. Агафонов Б.П. Ассиметричность литопотока в бассейне среднего Байкала / Б.П. Агафонов. – Доклады Академии наук. – 2007а– Т. 412. - № 6. – С. 818–821.
3. Агафонов Б.П. Литопоток в северной части бассейна Байкала / Б.П. Агафонов. – География и природные ресурсы. – 2007б - № 4. – С. 18–23.
4. Акулов Н.И. Плейстоценовые отложения озера Байкал: вещественный состав и стратиграфическая корреляция / Н.И. Акулов, И.М. Мащук, В.В. Акулова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2015. – Т. 23. - № 1. – С. 100-120.
5. Алтунбаев В.Х. Некоторые результаты исследований донных отложений озера Хубсугул / В.Х. Алтунбаев, В.С. Кулаков // Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР. – 1977. - С. 13-14.
6. Алтунбаев В.Х. К геохимии донных отложений озера Хубсугул / В.Х. Алтунбаев, А.В. Самарина // Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР. - 1977а. - С. 14-16.
7. Атлас озера Хубсугул [Карты]. – М. : ГУГК, 1989. – 119 с.
8. Байкал (атлас) / под ред. Г. И. Галазий. М.: Изд-во Федеральной службы геодезии и картографии России, 1993. 160 с.
9. Байкал. Геология. Человек. / сост.: М. И. Грудинин, И. С. Чувашова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 239 с.
10. Безрукова Е. В. Направленность изменений растительности и климата Байкальского региона за последние 5 млн лет по данным палинологического исследования осадков озера Байкал / Е. В. Безрукова [и др.] // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 5. – С. 735–745.
11. Безрукова Е.В. Высокоразрешающая запись палеоклиматов Восточной Сибири для раннего и среднего плейстоцена по материалам

палинологического исследования байкальских осадков (глубоководная скв. ВDP-96-1) / Е.В. Безрукова, П.П. Летунова // Геология и геофизика. – 2001. – т. 42. – № 1–2. – С. 98–108.

12. Безрукова Е.В. Изменение природной среды северо-востока Республики Бурятия в пост-оптимальный период голоцена: первые результаты / Е.В. Безрукова, А.А. Амосова, В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, Н.В. Кулагина // Сибирский экологический журнал – 2017. – № 4. – С. 498-511.

13. Безрукова Е.В. Ландшафты и климат Прибайкалья в позднеледниковье и голоцене по результатам комплексных исследований торфяников / Е.В. Безрукова, С.К. Кривоногов, А.А. Абзаева, К.Е. Вершинин, П.П. Летунова, Л.А. Орлова, Х. Такахара, Н. Миэши, Т. Накамура, С.М. Крапивина, К. Кавамуро // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. - № 1. – С. 21 – 33.

14. Безрукова Е.В., Глубокие изменения экосистемы Северного Байкала в голоцене. / Е.В. Безрукова, Ю.А. Богданов, Д.Ф. Вильямс, Л.З. Гранина, М.А. Грачев, Н.В. Игнатова, Е.Б. Карабанов, В.М. Купцов, А.В. Курьлев, П.П. Летунова, Е.П. Лихошвай, Г.П. Черняева, М.К. Шимараева, А.О. Якушин // Доклады АН СССР. – 1991. - Т. 321. - №5. - С. 1032—1037.

15. Беличенко В.Г. Тувино-Монгольский массив (к проблеме микроконтинентов Палеоазиатского океана) / В.Г. Беличенко, Л.З. Резницкий, Н.К. Гелетий, И.Г. Бараш // Геология и геофизика. - 2003. - Т. 44. - №6. - С. 554-565.

16. Белова В.А. Растительность и климат позднего кайнозоя юга Восточной Сибири / В.А. Белова. – Новосибирск: Наука, 1985. – 158 с.

17. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2007. – 720 с.

18. Бычинский В.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Ч. 1. Теория и методология физико-химического моделирования: Учеб. пособие / В.А. Бычинский, В.П. Исаев, А.А. Тупицын. – Иркутск : Иркут. ун-т, 2004. – 131 с.

19. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов / А. Г. Булах. – М. : Недра, 1964. – 131 с.
20. Булах А.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов / А.Г. Булах, А.А. Золотарев, В.Г. Кривовичев. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2014. – 132 с.
21. Вологина Е.Г. Минеральный состав поверхностных донных осадков и наносов притоков в районе северного берега Южной котловины озера Байкал / Е.Г Вологина // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». – 2012. – Т. 5. - № 2. – С. 86 – 95.
22. Вологина Е.Г. Характеристика поверхностных осадков Бугульдейской перемычки оз. Байкал // Е.Г. Вологина, Н.В. Кулагина // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». – 2014. – Т. 10. – С. 57–66.
23. Воробьева Г.А. Палеоклиматы позднего кайнозоя Байкальского региона / Г.А. Воробьева, В.Д. Мац, М.К. Шимараева // Геология и геофизика. – 1995. – т. 36. – №8. – С. 82–96.
24. Выхристюк Л.А. Органическое вещество донных осадков Байкала / Л.А. Выхристюк. – Новосибирск: Наука, 1980. – 80 с.
25. Выхристюк Л.А. Основные закономерности распределения донных отложений в заливе Листвяничном оз. Байкал /Л.А. Выхристюк. - М. : Наука, 1970. – С. 81-91.
26. Гвоздков, А. Н. Геохимия современных донных осадков озера Байкал: дис. ... канд. г.-м. наук : 25.00.09 / А. Н. Гвоздков ; Институт геохимии СО РАН. – Иркутск, 1998. – 209 с.
27. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. / В. Дж. Гиббс. - М. : Наука, 1982. - 584 с.
28. Гладкочуб Д. П. Ольхонский метаморфический террейн Прибайкалья: раннепалеозойский композит фрагментов неопротерозойской активной окраины / Д. П. Гладкочуб [и др.] // Геология и геофизика // 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 571–588.

29. Глобальные и региональные изменения климата и природной среды позднего кайнозоя в Сибири / М. И. Кузьмин [и др.]. Отв. ред. А. П. Деревянко. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008, – 511 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 16).
30. Глубоководное бурение на Байкале - основные результаты / коллектив участников проекта «Байкал-бурение». – Геология и геофизика. – 2001. – т .42. – №1-2. – С.8-35.
31. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд, перераб. и доп. /А.А. Годовиков. - М.: Недра, 1983. – 647 с.
32. Голдырев Г.С. Осадкообразование и четвертичная история котловины Байкала / Г.С. Голдырев. – Новосибирск : Наука, 1982. - 182 с.
33. Голдырев Г.С. Лимнология придельтовых пространств Байкала / Г.С. Голдырев, Л.А. Выхристюк, Ф.И. Лазо. - Л.: 1971. – 47 с.
34. Гольдберг Е. Л. Геохимические индикаторы изменений палеоклимата в осадках озера Байкал / Е. Л. Гольдберг [и др.] // Геология и геофизика. – 2001. – № 1–2. – С. 76–86.
35. Дриц В.А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования // В.А. Дриц, А.Г. Коссовская. – М. : Наука, 1990. – 214 с.
36. Ефремова С.В. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. / С.В. Ефремова, К.Г. Стафеев. – М.: Недра, 1985. – 511 с.
37. Жданова А. Н. Минералогия голоцен-плейстоценовых донных осадков озера Хубсугул, Монголия : дис. ... канд. г.-м. наук: 25.00.05 / А.Н. Жданова, Институт геологии и минералогии СО РАН. – Новосибирск, 2011. – 214 с.
38. Зоненшайн Л. П. Введение в геодинамику / Л. П. Зоненшайн, Л. А. Савостин. – М. : Недра, 1979. – 303 с.
39. Зубаков В.А. Климат в истории биосферы / В.А. Зубаков // Вестн. Рос. акад. наук. - 2001. - Т. 71, № 2, - С. 130-138.
40. Карабанов Е.Б. Геологическое строение осадочной толщи озера Байкал и реконструкция изменения климата Центральной Азии в позднем

кайнозой : автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук : 25.00.09 / Карабанов Е.Б. - М. – 1999. – 72 с.

41. Карабанов Е.Б. Глобальные похолодания Центральной Азии в позднем кайнозойе согласно осадочной записи из озера Байкал / Е.Б. Карабанов, М.И. Кузьмин, Д.Ф. Вильямс, Г.К. Хурсевич, Е.В. Безрукова, А.А. Прокопенко, Е.В. Кербер, А.Н. Гвоздков, В.Ф. Гелетий, Д. Вейль, М. Шваб // Доклады Академии наук. – 2000. - Т. 370. - № 1. - С. 61-66.

42. Карабанов Е.Б. Оледенения и межледниковья Сибири – палеоклиматическая запись озера Байкал и ее корреляция с западно-сибирской стратиграфией (эпоха прямой полярности Брюнес) / Е.Б. Карабанов, А.А. Прокопенко, М.И. Кузьмин, Д.Ф. Вильямс, А.Н. Гвоздков, Е.В. Кербер // Геология и геофизика. – 2001. – т. 42. - № 1- 2. – С. 48 – 63.

43. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.

44. Кашик С. А. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания / С. А. Кашик, И. К. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1978. – 152 с.

45. Кашик С.А. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания / С.А. Кашик, И.К. Карпов. - Новосибирск: Наука, 1978. – 152 с.

46. Князева Л.М. Современные осадки Южной части озера Байкал / Л.М. Князева // Труды Байкальской лимнологической станции. - 1957.- Т. XV. - С. 159-194.

47. Ковач В.П. Длительность формирования Ангаро-Витимского батолита: результаты геохронологических U–Pb-исследований / В.П. Ковач, Е.Б. Сальникова, Е. Ю. Рыцк, В. В. Ярмолук, А. Б. Котов, И. В. Анисимова, С. З. Яковлева, А. М. Федосеенко, Ю. В. Плоткина // Доклады академии наук. – 2012. т. 444. - № 2. - С. 184–189.

48. Коллектив авторов. Непрерывная запись климатических изменений в отложениях оз. Байкал за последние 5 миллионов лет. // Геология и геофизика. - 1998. - т. 39. - №2. - С.139—156.
49. Коллектив исполнителей Байкальского бурового проекта. Результаты бурения первой скважины на озере Байкал в районе Бугульдейской перемычки // Геология и геофизика. - 1995. - Т. 36. - № 2. - С. 3–31.
50. Кострова С. С. Изотопный состав кислорода створок диатомовых водорослей из осадков озера Байкал : Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук: 25.00.09 / С. С. Кострова ; Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. – Иркутск, 2006. – 23 с.
51. Котельников Д. Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов. - М.: Недра, 1986. - 247 с,
52. Кочетков В.К. Батиометрия и донные отложения / В.К. Кочетков // Лимнология прибрежно-соровой зоны Байкала. - Новосибирск, 1977. С. 54-63.
53. Кривоногов С.К. Осадконакопление во впадинах Байкальской рифтовой зоны в позднем плейстоцене и голоцене : дис. ... доктора г.-м. наук : 25.00.01 / С.К. Кривоногов ; Институт геологии и минералогии СО РАН. – Новосибирск, 2010. – 629 с.
54. Крылов А.А. Глинистые минералы как индикаторы условий позднечетвертичного осадконакопления в районе поднятия Менделеева, Американийский бассейн Северного Ледовитого океана / А.А. Крылов, Р. Штайн, Л.А. Ермакова // Литология и полезные ископаемые, 2013. - № 6. – С. 507-521.
55. Кузьмин М. И. Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата / М. И. Кузьмин [и др.] // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 10. – С. 1347–1359.
56. Кузьмин М. И. Горообразующие процессы и варианты климата в истории Земли / М. И. Кузьмин, В. В. Ярмолук // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 1. – С. 7–25.
57. Кузьмин М. И. Химический состав осадков глубоководных байкальских скважин как основа реконструкции изменений палеоклимата и

окружающей среды / М. И. Кузьмин [и др.] // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 1. – С. 3–22.

58. Кузьмин М.И. Центрические диатомовые водоросли позднего кайнозоя озера Байкал / М.И. Кузьмин, Г.К. Хурсевич, А.А. Прокопенко, С.А. Феденя, Е.Б. Карабанов. - Новосибирск: Изд-во «Гео», 2009. - 374 с.

59. Лазаренко Е.К. Курс минералогии / Е.К. Лазаренко. – М. : Высшая школа, 1971. – 606 с.

60. Логачев Н. А. История и геодинамика Байкальского рифта / Н. А. Логачев // Геология и геофизика. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 391–406.

61. Маркова Ю.Н. Геохимические индикаторы условий осадконакопления в озерах Центральной Азии в позднем плейстоцене и голоцене : автореф. дисс. ... канд. г.-м. наук : 25.00.09 / Ю.Н. Маркова ; Институт геохимии СО РАН. – Иркутск, 2012. – 21 с.

62. Мац В. Д. Возраст и геодинамическая природа осадочного выполнения Байкальского рифта / В. Д. Мац // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 9. – С. 1219–1244.

63. Мац В. Д. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины: строение и геологическая история / В. Д. Мац [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 252 с.

64. Милло Ж. Геология глин / Ж. Милло. – Л. : Недра, 1968. – 359 с.

65. Мюллер И. Распределение современных глинистых минералов как возможный индикатор источников осадков в Северной котловине озера Байкал / И. Мюллер, Е. Г. Вологина, М. Штурм // Геология и геофизика. – 2001. – № 1–2. – С. 157–163.

66. Наранцэцэг Ц. Геохимия донных отложений озера Хубсугул и палеоклиматические реконструкции : дис. ... канд. г.-м. наук: 25.00.09 : / Цэрэндашийн Наранцэцэг. – Иркутск, 2007. – 143 с.

67. Непрерывная запись климатических изменений в отложениях оз. Байкал за последние 5 миллионов лет / коллектив участников проекта «Байкал-бурение». – Геология и геофизика. – 1998. – т. 39. – № 2. – С. 139–156.

68. Нырков А.А. Гидрослюды в осадочной оболочке Земли : дис. ... доктора г.-м. наук : 04.00.21 / А.А. Нырков ; Новочеркасский ордена трудового красного знамени политехнический институт им. Серго Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1987. – 393 с.
69. Огородова Л.П. Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, М. Ф. Вигасина, В. В. Крупская // Геохимия, 2013. - № 6. – С. 541-551.
70. Огородова Л.П. Термохимическое изучение магнезиально-железистых хлоритов / Л.П. Огородова, Л. В. Мельчакова, М.Ф. Вигасина, И.А. Киселева, И.А. Брызгалов // Геохимия. - 2017. - № 3. - С. 230-235
71. Ощепкова А.В. Реконструкция минерального состава глубоководных байкальских осадков на основе их химического состава / А.В. Ощепкова, М.И. Кузьмин, В.А. Бычинский // Известия Иркутского государственного университета. – Серия «Науки о Земле». – 2013. – Т. 6. - № 1. – С. 122-132.
72. Ощепкова А.В. Модели твердых растворов для расчета минерального состава донных осадков озера Байкал: новый подход к палеоклиматическим реконструкциям / А.В. Ощепкова, М.И. Кузьмин, В.А. Бычинский, Э.П. Солотчина, К.В. Чудненко // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. - №4. - С. 447-450.
73. Оюунчимэг Ц. Разработка методического обеспечения на базе ICP-MS для выявления климаточувствительных элементов в осадках оз. Хубсугул: дис. ... канд. г.-м. наук : 02.00.02 / Цэрэнцэгмид Оюунчимэг. – Иркутск, 2007. – 96 с.
74. Пальчик Н.А. Кристаллохимия глинистых минералов Охотского моря как индикатор палеоклимата // Н.А. Пальчик и др. // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. - № 6. – С. 938-946.
75. Патрикеева Т.Н. Донные отложения Малого моря / Т.Н. Патрикеева // Труды Байкальской лимнологической станции. - Иркутск, 1959. – Т. 17. – С. 205-254.
76. Позднекайнозойская палеоклиматическая запись в осадках озера Байкал (по результатам исследования 600-метрового керна глубокого бурения) /

коллектив участников проекта «Байкал-бурение». – Геология и геофизика. – 2000. – т.41. – № 1. – С. 3–32.

77. Попова С.М. Кайнозойская континентальная малакофауна юга Сибири и сопредельных территорий / С.М. Попова. - М. : Наука, 1981. - 185 с.

78. Прокопенко А.А. Изменение состава донных осадков озера Хубсугул как показатель климата в Байкальском регионе на рубеже 15-14 тыс. лет назад // А.А. Прокопенко и др.// Доклады РАН. - 2003. - Т. 390. - № 1. - С. 109-112.

79. Рассказов С. В. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя: (Южная Сибирь – Южная и Восточная Азия). / С. В. Рассказов [и др.]. – Новосибирск : Наука, 2000. – 288 с.

80. Салоп Л. И. Геология Байкальской горной области. Том 1. Стратиграфия. / Л. И. Салоп. – Москва : «Недра», 1964. – 515 с.

81. Семеней Е.Ю. Стратиграфия и корреляция отложений верхнего плейстоцена юга Сибирской платформы и Тункинского рифта : дис. ... канд. г.-м. наук : 25.00.01 / Е.Ю. Семеней ; Институт геологии и минералогии СО РАН. – Новосибирск, 2015. – 173 с.

82. Солотчина Э. П. Дифференциальная диагностика и анализ типоморфизма ассоциаций, реальной структуры глинистых минералов в осадочных разрезах и корах выветривания : автореф. дис. ... д-ра г.-м. наук: 25.00.09 / Э. П. Солотчина, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева. – Новосибирск, 2005. – 70 с.

83. Солотчина Э. П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания / Э. П. Солотчина. – Новосибирск : Академ. изд-во «Гео», 2009. – 234 с.

84. Солотчина Э.П. Минералогия карбонатов в осадках озера Хубсугул: водный баланс и палеоклиматические обстановки / Э.П. Солотчина, М.И. Кузьмин, В.Н. Столповская, А.А. Прокопенко, П.А. Солотчин // Доклады Академии наук, 2008. – Т. 419. - № 3. – С. 387-392.

85. Строение донных осадков озера Хубсугул: его связь с геологическими и климатическими факторами / Коллектив участников проекта «Хубсугул-бурение» // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48, № 11. – С. 1117–1143.

86. Уфимцев Г.Ф. Текли реки из Байкала / Г.Ф. Уфимцев, А.А. Щетников // Природа, 2006. - № 6 (1090). – С. 49-57.

87. Федотов А.П. Гранаты из донных осадков оз. Байкал и их значение в оценке палеоклиматических изменений Байкальского региона : дис. ... канд. г.-м. наук : 25.00.01 / А. П. Федотов ; Лимнологический институт СО РАН. – Иркутск, 2000. – 170 с.

88. Федотов А.П. Структура и вещественный состав осадочного чехла Хубсугульской впадины как летопись тектоно-климатической эволюции Северной Монголии в позднем кайнозое : дис. ... д-ра г.-м. наук : 25.00.06 / А. П. Федотов ; Лимнологический институт СО РАН. – Казань, 2007. – 383 с.

89. Федотов А.П. Тектоническая эволюция юго-западного фланга Байкальской рифтовой зоны / А.П. Федотов, М. де Батист, Т. Паулс // Доклады Академии Наук, 2006. – Т. 410. - № 4. – С. 503-505.

90. Флоренсов Н.А. Мезозойские и кайнозойские впадины Прибайкалья / Н.А. Флоренсов. - М.-Л.: АН СССР, 1960. - 257 с.

91. Хлыстов О. М. Строение и развитие подводного Академического хребта (озеро Байкал) / О. М. Хлыстов [и др.]. – Геология и геофизика. – 2000. – т. 41. – №6. – С. 819–824.

92. Ходжер Т.В. Оценка поступления растворимых веществ из атмосферы и с речным стоком в озеро Байкал / Т.В. Ходжер, Л.М. Сороковикова // География и природные ресурсы, 2007. - № 3. – С. 185-191.

93. Хотинский Н.А. Голоцен Северной Евразии / Н.А. Хотинский.- М.: Наука, 1977.- 198 с.

94. Хурсевич Г.К. Детальная диатомовая биостратиграфия осадков озера Байкал в эпоху Брунес и климатические факторы видообразования / Г.К. Хурсевич, Е.Б. Карabanов, А.А. Прокопенко, Д.В. Вильямс, М.И. Кузьмин,

С.А. Феденя, А.Н. Гвоздков, Е.В. Кербер // Геология и геофизика. – 2001. - т. 42. - № 1-2. – С. 108–129.

95. Цыганков А.А. Позднепалеозойские гранитоиды западного Забайкалья: последовательность формирования, источники магм, геодинамика / А.А. Цыганков // Геология и геофизика. - 2014. - т. 55. - № 2. - С. 197—227.

96. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко – Новосибирск : Изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

97. Экологический атлас бассейна озера Байкал. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2015. – 145 с.

98. Ярмолюк В.В. Корреляция эндогенных событий и вариаций климата в позднем кайнозое Центральной Азии / В.В. Ярмолюк, М.И. Кузьмин // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2006. – том 14. - №2. – С. 3 – 25.

99. Alizai A. Clay mineral variations in Holocene terrestrial sediments from the Indus Basin / Anwar Alizai [et al.] // Quaternary Research. – 2012. – V. 77. – P. 368–381.

100. Bezrukova E. V. Pliocene - Quaternary vegetation and climate history of The Lake Baikal area, Eastern Siberia / E. V. Bezrukova [et al.] // In: Kashiwaya K. (Ed.), Long Continental Records from Lake Baikal. – Springer-Verlag, Tokyo. – 2003. – P. 111–122.

101. Bond G. Persistent Solar Influence on North Atlantic Climate During the Holocene / G. Bond, B. Kromer, J. Beer, R. Muscheler, M.N. Evans, W. Showers, Sh. Hoffmann, R. Lotti-Bond, I. Hajdas, G. Bonani // Science. – 2001. – V. 294. – Issue 5549. – P. 2130-2136.

102. Bout-Roumazelles V. Latitudinal control of astronomical forcing parameters on the high-resolution clay mineral distribution in the 45°-60° N range in the North Atlantic Ocean during the past 300,000 years / V. Bout-Roumazelles, P. Debrabant, I. Labeyrie, H. Chamley, E. Cortijo // Paleoclimatology. - 1997. – V. 12. – № 5. – P. 671-686.

103. Chaudhri A. R. Clay Minerals as Climate Change Indicators - A Case Study / A. R. Chaudhri, S. Mahavir // American Journal of Climate Change. – 2012. – V. 1. – P. 231–239.

104. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions / J. C. Lagarias [et al.] // SIAM J. of Optimization. – 1998. – Vol. 9. – N 1. – P. 112–147.

105. Dantzing G. B. On the reduction of certain multiplicative chemical equilibrium systems to mathematically equivalent additive systems. / G. B. Dantzing, J. C. Dehaven. – J.Chem.Phys. – 1962. – v. 36. – №10. – P. 2620–2627.

106. Demske D. Late Pliocene vegetation and climate of the Lake Baikal region, southern East Siberia, reconstructed from palynological data / D. Demske, B. Mohr, H. Oberhaensli // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2002. – V. 184. – P. 107–129.

107. Desonie D. Climate: causes and effects of climate change / Dana Desonie. - Chelsea House. – 2008. – 199 p.

108. Fedotov A.P. Changes in the volume and salinity of Lake Khubsugul (Mongolia) in response to global climate changes in the upper Pleistocene and the Holocene / A.P. Fedotov,*, E.P. Chebykin, M. Yu. Semenov, S.S. Vorobyova, E. Yu. Osipov, L.P. Golobokova, T.V. Pogodaeva, T.O. Zheleznyakova, M.A. Grachev, D. Tomurhuu, Ts. Oyunchimeg, Ts. Narantsetseg, O. Tomurtogoo, P.T. Dolgikh, M.I. Arsenyuk, M. De Batist // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2004. - № 209. – P. 245 – 257.

109. Gailhanou H. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation / H. Gailhanou, Blanc P., Rogez J., Mikaelian G., Kawaji H., Olives J., Amouric M., Denoyel R., Burrelly S., Montouillout V., Vieillard P., Fialips C.I., Michau N., Gaucher E.C. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012. - № 89. – P.279-301.

110. Gee J. S. Source of Oceanic Magnetic Anomalies and the Geomagnetic Polarity Timescale / J. S. Gee, D. V Kent // *Geomagnetism, Treatise on Geophysics* – 2007. – V. 5. – P. 455–507.
111. Ghergari L. Late Quaternary Palaeoclimate Reconstruction Based on Clay Minerals Assemblage from Preluca Tiganului (Gutai Mountains, Romania) / L. Ghergari, B. P. Onac // *Studia UBB Geologia*. – 2001. – V. 46 (1) – P. 15–28.
112. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures / H.C. Helgeson // *American Journal of Science*. – 1985. – V. 285(9). – P. 845–855.
113. Holmes A. Petrographic methods and calculations / A. Holmes. - London Murby and Co., 1923. – 255 p.
114. Karabanov E. Ecological collapse of Lake Baikal and Lake Hovsgol ecosystems during the Last Glacial and consequences for aquatic species diversity / E. Karabanov et al. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. - 2004. - V. 209. - P. 227-243.
115. Kazuho Horiuchi. ^{10}Be record and magnetostratigraphy of a Miocene section from Lake Baikal: Re-examination of the age model and its implication for climatic changes in continental Asia / Kazuho Horiuchi [et al.] // *Geophysical Research Letters*. – 2003. – V. 30. – № 12. – P. 1602–1620.
116. Lisiecki L. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic d^{18}O records / L. E. Lisiecki, M. E. Raymo // *Paleoceanography*. – 2005. – V. 20. – P. 109–124.
117. Moore T. G. The Central and North Basins of lake Baikal: the early phase of basin formation / T. G. Moore, K. D. Klitgord, A. Ya. Golmstok, E. Weber // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1997. – v. 9. – №6. – P. 746–766.
118. Narebski W. A method of Calculation of the Mineral Composition of Rocks of the Greenschist Facies / W. Narebski// *Bull. de Academie polomaise des Sci.* – 1962. - V. X. - N 4. - P. 191 – 196.

119. Prokopenko A. A. Plio-Pleistocene transition in the continental record from Lake Baikal: Diatom biostratigraphy and age model / A. A. Prokopenko, G. K. Khursevich // *Quaternary International*. – 2010. – V. 209. – P. 26–36.

120. Prokopenko A. A. Basin-wide sedimentation changes and deglacial lake-level rise in the Hovsgol basin NW Mongolia // A.A. Prokopenko et. al. // *Quatern. Int.* - 2005. - V. 136. - P. 59-69.

121. Prokopenko A. A. Biogenic Silica record of the Lake Baikal response to climatic forcing during the Brunhes / A. A. Prokopenko [et al.] // *Quaternary Research* – 2001. – V. 55. – P. 123–132.

122. Ramsey Cr.B. Bayesian analysis of radiocarbon dates / Cr.B. Ramsey // *Radiocarbon*. - 2009. - Vol. 51. - P. 337-360.

123. Ransom B. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions / B. Ransom, H. G. Helgeson // *Clays and Clay minerals*. – 1993. – V. 41. – № 5. – P. 537–550.

124. Rasskazov S.V. Late Cenozoic volcanism in the Baikal rift system: evidence for formation of the Baikal and Khubsugul basins due to thermal impacts on the lithosphere and collision-derived tectonic stress / S.V. Rasskazov J.F. , Luhr, S.A. Bowring, A.V. Ivanov, I.S. Brandt, S.B. Brandt, E.I. Demonterova, A.A. Boven, M. Kunk, T. Housh, M.A. Dungan. Eds. A.V. Ivanov, G. Coulter, O.A. Timoshkin, F. Riedel. // *Berliner paläobiologische abhandlungen. Special «SIAL III» issue*. – 2003. – B. 4. - P. 33—48.

125. Roberts N. The Holocene. An environmental history. Second edition / N. Roberts. - Oxford: Blackwell, 1998.- 316 p.

126. Rosen O. M. The Quantitative Mineral Composition of Sedimentary Rocks: Calculation from Chemical Analyses and Assessment of Adequacy (MINLITH Computer Program) / O. M. Rosen, A. A. Abbyasov // *Lithology and Mineral Resources*. – 2003. – V. 38. – № 3. –P. 252–264.

127. Sedimentary record from Lake Hovsgol, NW Mongolia: Results from the HDP-04 and HDP-06 drill cores / Hovsgol Drilling Project Members // *Quaternary International* 205 (2009) P. 21–37. doi:10.1016/j.quaint.2009.02.008

128. Shichi K. Climate and vegetation changes around Lake Baikal during the last 350,000 years / K. Shichi , K. Kawamuro, H. Takahara, Y. Hase, T. Maki, N. Miyoshi / *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. - № 248. – P. 357–375.

129. Solotchina E. P. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal / E. P. Solotchina [et al.] // *Clay minerals*. – 2002. – V. 37. – P. 105–119.

130. Srodon J. Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration / J. Srodon // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. USA*. – 1999. – V. 27. – P. 19–53.

131. Tani Y. Phytoplankton assemblage in the Plio-Pleistocene record of Lake Baikal as indicated by sedimentary sterol chlorin esters / Y. Tani [et al.] // *Quaternary International*. – 2009. – V. 205. – P. 126–136.

132. Thiry M. Paleoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin / M. Thiry // *Earth-Science Reviews*. – 2000. – 49. – P. 201-221.

133. Williams D. F. Lake Baikal record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 millions years / D. F. Williams J. Peck, E. B. Karabanov, A. A. Prokopenko, V. Kravchinsky, J. King, M. I. Kuzmin // *Science*. – 1997. –V. 278. – P. 1114–1117.

134. Wolery T.J. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral–water interactions in dilute systems / T.J. Wolery, C.F. Jove-Colon // *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*. – 2004. – 212 p.

135. Yokokawa H. Tables of Thermodynamic Functions for Inorganic Compounds / H. Yokokawa // *J. National Chemical Laboratory for Industry*. – 1988. – V. 83. – P. 27–121.

136. Zheng H. Pliocene uplift of the northern Tibetan Plateau / H. Zheng [et al.] // *Geology*. –2000. – V. 28. – P. 715–718.